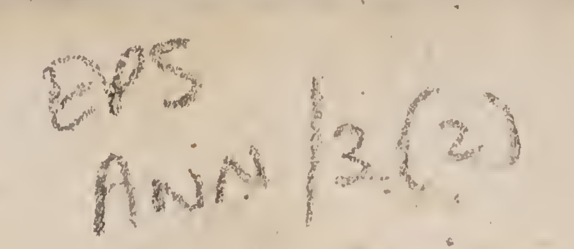





Vitam impendere Ver
x libris O. Borelli
LIT. ROLLA
ROMA

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

TOME XLIX.

DE L'IMPRIMERIE DE Ve. THUAU,

rue du Cloître Saint-Benoît, n° 4.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

Par MM. GAY-LUSSAC et ARAGO.

TOME QUARANTE-NEUVIÈME.

A PARIS,

Chez CROCHARD, Libraire, rue et place de l'Ecole-de-Médecine, n° 13.

1832.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

Observations *pour servir à l'Histoire chimique de l'Opium;*

Par M. Dublanc J^ne.

(Lues à l'Académie royale de Médecine le 13 mai 1826.)

A la suite de ses belles recherches sur l'opium, M. Derosne ayant tenté quelques essais sur des animaux avec le principe qu'il avait obtenu en traitant le solutum d'opium par le carbonate de potasse, observa que tous les animaux soumis à ces expériences furent malades et éprouvèrent une série d'accidens que l'opium lui-même aurait pu produire, pris à forte dose. Cette remarque importante, qui fut la première à fortifier la conjecture déjà exprimée par M. Vauquelin, que les substances végétales pouvaient devoir leurs propriétés à des principes particuliers encore inconnus, aurait fait de ce travail le

plus complet et le plus recommandable de tous ceux publiés jusque-là sur l'opium, si, par tant d'autres faits qu'on y voit signalés, il n'en eût été aussi le plus intéressant et le plus instructif. Quand, plus tard, Sertuerner appela morphine ce même principe étudié par M. Derosne en le classant avec hardiesse, et malgré une sorte de probabilité, parmi les alcalis, ravissant ainsi la gloire de cette singulière découverte à ses véritables auteurs, qui n'avaient laissé, pour ainsi dire, que le mot à former, Sertuerner avait aussi reconnu que la morphine prise à petites doses, représentait, par ses effets, l'action d'une quantité d'opium bien plus considérable. Mais un phénomène remarquable n'avait point échappé à l'attention de M. Derosne pendant ses nombreuses opérations; il avait été frappé du caractère d'alcalinité que lui avait offert la substance précipitée des dissolutions d'opium par les carbonates alcalins, et en même temps surpris de ne pas retrouver ce même caractère dans la substance cristalline qui lui était fournie par la simple évaporation des dissolutions d'opium. M. Robiquet jeta une clarté vive et nouvelle sur ce point important du travail de M. Derosne : il démontra l'existence simultanée de deux substances cristallines distinctes dans l'opium, l'une neutre et l'autre alcaline, sans rien préjuger sur la cause essentielle de cette propriété. Une telle coexistence établie sur des preuves rendues claires jusqu'au dernier point, réclamait de la part des médecins physiologistes des expériences propres à assigner à chacune de ces substances ses propriétés particulières, et à déterminer la part active que toutes deux pouvaient avoir dans les effets de l'opium.

M. le professeur Orfila fut le premier qui fit connaître les résultats auxquels il se trouva conduit en administrant la morphine à des animaux. Il vit que c'était à elle que l'opium devait son action sur l'économie, et que si ce même produit, privé de morphine, jouissait encore de quelque activité, c'est qu'il était, pour ainsi dire, impossible d'opérer complétement la séparation des matériaux qui se trouvent réunis dans l'opium. Une plus longue expérience ne changea rien aux idées de ce savant toxicologiste à l'égard des propriétés de la morphine; ses premières conclusions se retrouvent dans ses ouvrages, et il les a en outre confirmées dans un grand nombre de mémoires par des observations qui leur donnent un nouveau degré d'exactitude.

Les expériences de M. Magendie, publiées dans le Journal de Physiologie, suivirent celles de M. Orfila; et nous dirons, sans entrer ici dans aucun détail, qu'il reconnut aussi dans la morphine les propriétés attribuées à l'opium.

Beaucoup d'autres médecins, intéressés dans cette grande question qui touchait par ses deux extrémités à la chimie et à la médecine, ne s'empressèrent pas moins à fournir des observations utiles et nombreuses sur les effets de la morphine comparés aux effets de l'opium; et tous, malgré leurs directions particulières et leurs différentes vues, s'accordèrent avec les premiers pour regarder la morphine comme le principe sédatif et narcotique de l'opium.

Depuis ce temps, ni en France, ni dans d'autres pays où les propriétés de la morphine ne furent pas étudiées avec moins de soin et ne frappèrent pas moins l'atten-

tion des médecins, personne n'eut l'idée de protester contre des expériences capitales, ou de contester l'exactitude d'un principe consacré par les discussions qu'on entendit au milieu de solennels débats et respecté du temps qui détruit toutes les observations qu'il ne fortifie pas ; on vit bien à la vérité quelques observateurs se montrer divisés de sentiment sur le mode d'action de la morphine et sur le degré relatif de cette action, comparé à l'opium, mais ils se réunirent sans exception à une opinion commune et considérèrent la morphine comme éminemment sédative.

M. Lindbergson est sorti du cercle formé par la collection des faits ; il a publié dans le journal allemand de Schweiger (t. XLII, p. 308, année 1824) un Mémoire fort étendu où il refuse à la morphine le caractère d'alcalinité essentielle qu'on lui reconnaît presque généralement ; il assure qu'elle ne possède pas non plus les propriétés médicales de l'opium. Selon lui, l'action de l'opium, qu'il appelle son efficacité, réside dans une partie qui n'avait point encore été examinée et qu'il sépare de la manière suivante :

Il épuise l'opium de ses principes solubles par des lavages successifs et réitérés dans l'eau froide ; il réunit les liqueurs, les réduit à un moindre volume et y verse de l'ammoniaque en excès pour précipiter la morphine et la narcotine. La liqueur qui surnage sur ce précipité étant filtrée, il y verse du sous-acétate de plomb pour enlever l'acide méconique à sa combinaison d'ammoniaque et le rendre insoluble par son union avec le plomb ; il filtre de nouveau, fait passer du gaz hydrogène sulfuré dans la liqueur pour convertir en sulfure le sel

de plomb en excès, sépare ce sulfure, et rapproche le liquide jusqu'en consistance d'extrait. Il fait agir sur cet extrait de l'alcool à 0,83 tant qu'il paraît abandonner quelques parties solubles. Il filtre les teintures, les évapore et reprend leur résidu par l'eau distillée.

C'est dans cette liqueur que M. Lindbergson fait exister le principe amer actif; il s'y trouve réuni avec de la résine et une petite quantité de morphine dont il faut le séparer; ce qui s'opère au moyen de l'ammoniaque. Alors, en évaporant la liqueur après l'avoir filtrée, on lui donne la forme d'extrait, et c'est cet extrait qui est considéré par M. Lindbergson comme le principe amer et actif de l'opium. Une pareille proposition, quoi qu'elle eût d'étrange et de contraire aux preuves nombreuses qui s'élèvent contre elle, parut cependant digne d'attention à M. Robiquet; il m'engagea à répéter les expériences du chimiste étranger et à en comparer les résultats avec les siens. En entreprenant ce travail de vérification, je n'eus pas la présomptueuse prétention d'imposer mes conclusions en les jugeant plus dignes de confiance que celles de M. Lindbergson; je sais qu'une opinion ne tire son autorité principale que du caractère de celui qui la présente; j'ai seulement compté sur l'exactitude que je pourrais mettre dans mes recherches, et sur le secours des faits que je pourrais produire à l'appui de mon sentiment, qu'il soit ou non conforme à la proposition de M. Lindbergson : on jugera par le détail de mes expériences si j'ai atteint mon but.

J'ai dit plus haut, en parlant des principales assertions que renferme le mémoire de M. Lindbergson, que ce chimiste nie le caractère alcalin de la morphine; je

n'examinerai pas cette question que partagent des savans d'un égal mérite : défendue par des raisonnemens judicieux qui s'accordent d'ailleurs avec les expériences, elle est attaquée par des hypothèses qu'un seul fait rendrait peut-être victorieuses ; mais ce fait n'est pas produit, et jusque-là l'alcalinité de la morphine sera admise entre des applaudissemens et des contradictions. M. Lindbergson n'ajoute rien à ce qui s'est fait ni à ce qui s'est dit sur ce sujet ; on pourrait même penser, par les propriétés qu'il attribue à la morphine, qu'il lui a substitué la narcotine dans quelques expériences, et cette erreur peut en avoir entraîné d'autres.

N'ayant d'abord reçu qu'une communication verbale du procédé de M. Lindbergson, et n'ayant en vue que l'objet essentiel, c'est-à-dire la séparation de sa matière active, la marche que je suivis se trouve un peu différente de celle que je devais suivre pour être fidèle au plan de l'auteur ; cependant aucuns de ses résultats n'ont pu m'échapper, et, comme on le verra, j'en ai observé d'autres qui ne s'étaient pas offerts à lui.

Après avoir laissé en repos pendant un mois le solutum d'un kilo d'opium dont j'avais précipité et séparé les principes par l'ammoniaque, je le décantai d'un nouveau dépôt dans lequel je trouvai du carbonate de chaux, une combinaison insoluble de chaux et de matière organique, et encore deux gros de morphine.

Je réduisis cette liqueur filtrée en consistance de sirop, ou bien encore à 16° de l'aréomètre, afin d'observer s'il ne se formerait pas un nouveau dépôt de morphine ou de narcotine : cela n'eut pas lieu. Je recueillis à la surface du liquide une croûte assez épaisse, uniquement formée

de sulfate de chaux. Ce sel séparé, je poursuivis l'évaporation de la liqueur; je repris l'extrait qu'elle me donna par l'eau distillée; celle-ci n'isola aucune portion de morphine, et je rendis aux matières dissoutes la forme extractive, en distinguant ce produit par le n° 1. Je fis agir sur cet extrait de l'alcool à 36° bouillant, et je ramenai les principes qu'il dissolvit à l'état d'extrait auquel je donnai le n° 2.

Je repris l'extrait n° 2, qui participait manifestement de l'odeur de l'ammoniaque versée dans la première liqueur, par l'alcool à 42°, et je mis les teintures dans le bain marie d'un alambic pour distiller et recueillir le produit.

L'alcool distillé était sensiblement ammoniacal; il ramenait au bleu le papier de tournesol rougi par un acide. Je m'attendais à retrouver le même caractère dans le résidu que l'alcool avait laissé, et je fus un instant surpris de le trouver très-acide. En réfléchissant sur la cause de ce phénomène, je reconnus la décomposition d'un sel d'ammoniaque, d'abord avec excès de base, transformé en sel acide par la chaleur. Dans l'intention d'enlever l'acide libre à la matière extractive pour en examiner la nature, je la soumis à l'action de l'éther dans un appareil fermé, et après avoir renouvelé les traitemens par l'éther autant que cela me parut nécessaire, je réunis les teintures et je les abandonnai à l'air libre pour ne retenir que les principes fixes dissous. Le résidu était très-fortement acide; je versai dessus une certaine quantité d'eau distillée qui dissolvit le tout, et je saturai l'acide par le sous-carbonate de soude. A mesure que la saturation avait lieu, la liqueur se troublait par

deux matières distinctes, l'une blanche et grenue, l'autre brune et de nature résineuse. Après avoir décanté la liqueur avec une mèche de coton, je la fis évaporer dans une capsule, et je distinguai facilement la présence de l'acide acétique dans le résidu en y versant quelques gouttes d'acide sulfurique faible. Ainsi ce fait, conforme à l'observation de M. Seguin, démontre l'existence de l'acide acétique libre dans l'opium. Mais l'acide acétique est-il dans l'opium un principe immédiat, ou bien est-il le produit d'une altération des matériaux de ce suc propre ultérieurement à son excrétion? L'un et l'autre peuvent se croire.

L'ensemble des circonstances au milieu desquelles avait eu lieu la précipitation de la substance blanche grenue dont je viens de parler me portait à croire que c'était de la narcotine ; mais ne voulant admettre que des choses prouvées, il fallait, pour vérifier ma conjecture, isoler cette substance de la résine qui se trouvait mêlée avec elle. Je lavai d'abord la matière à plusieurs reprises avec de l'eau distillée ; je la fis sécher dans des feuilles de papier de soie, et je versai dessus de l'alcool très-froid et par petites portions pour n'enlever, s'il se pouvait, que de la résine ; de cette manière j'obtins assez facilement le départ de la matière brune et de la substance grenue. Quand celle-ci me parut convenablement débarrassée des matières qui la coloraient, je la fis dissoudre dans de l'alcool, en ajoutant un peu de charbon, et je laissai le solutum s'évaporer à l'air libre dans un vase de forme conique. Au bout de quelques jours les parois de ce vase se trouvèrent couvertes de cristaux blancs, soyeux, groupés d'une manière particulière.

On sait que la narcotine brûle avec une odeur qui la caractérise ; mon premier soin fut de jeter cette substance sur des charbons pour retrouver cette odeur propre à la narcotine ; elle ne se manifesta pas. La narcotine en contact avec l'acide nitrique qui la dissout prend une couleur jaune ; je fis succéder à l'action du feu sur la substance que j'avais purifiée l'action de l'acide nitrique ; la couleur jaune ne se présenta pas.

Une différence aussi prononcée entre deux substances qui devaient être analogues me fit penser que les caractères que j'ai rappelés et qui me servirent de moyens de comparaison, pourraient bien ne pas être essentiels à la narcotine, et dépendre de causes mobiles. En conséquence, je remis à un autre moment l'étude attentive de la substance isolée par l'éther, et je revins à la suite de mes opérations sur la matière traitée par l'éther, où je devais rencontrer le principe amer et actif de M. Lindbergson. Je la fis dissoudre dans l'eau distillée et je versai, conformément au procédé de l'auteur, du sous-acétate de plomb dans la liqueur. Il se forma un précipité abondant que je séparai. La liqueur filtrée, j'y fis passer un courant de gaz hydrogène sulfuré destiné à convertir l'excès de plomb en sulfure. Ce sulfure enlevé de la liqueur, je la fis évaporer et je traitai l'extrait qu'elle me donna par l'alcool à 42°. Tout fut dissous. J'évaporai la colature ; je repris le résidu par l'eau distillée et j'y versai de l'ammoniaque. Il se forma un dépôt qui me donna de la morphine jouissant de toutes les propriétés qu'on lui connaît et qui, malgré des solutions et évaporations tant de fois répétées, rougissait toujours sensiblement par l'acide nitrique.

La liqueur d'où la morphine avait été précipitée, amenée à l'état d'extrait, constituait la matière amère active de M. Lindbergson.

Cette matière est brune ; elle attire fortement l'humidité de l'air ; elle est amère, mais pas au point d'être comparée à l'amertume de la morphine en solution ; soluble dans l'eau et dans l'alcool. Sa dissolution précipite par la noix de galle, mais on doit observer que cette propriété est ici moins sensible que dans la liqueur qui contenait encore la morphine, et c'est probablement aux dernières portions de morphine encore présente qu'elle est due.

M. Lindbergson attribue à cette matière une action si puissante, qu'il annonce qu'elle peut tuer un chat à la dose d'un demi-grain. J'ai donc cherché à constater cette propriété sur un jeune chien. Je lui ai donné 2 grains de la matière amère, puis 4 deux heures après les premiers, n'observant aucun effet. L'ingestion fut complète. Vingt-quatre heures après l'animal n'avait rien éprouvé ; les alimens et les boissons étaient reçus par lui avec une égale avidité. Cet essai, et plus encore, mes préventions m'enhardirent à tenter sur moi-même l'action de cette matière : j'en pris un grain étant à jeun ; je n'éprouvai aucun malaise, aucune incommodité. Le lendemain j'en pris deux grains, dans les mêmes circonstances ; l'effet en fut pareillement nul. Le surlendement j'élevai la dose à 4 grains, puis à 8, puis à 12. Cette dernière quantité ne fut peut-être pas sans action aucune ; voici ce que je ressentis trois heures après l'ingestion : un peu d'étourdissement, de pesanteur de tête ; un léger tremblement des mains ; les pupilles étaient

contractées ; quelques nausées, du ptyalisme à la suite. Ces légers phénomènes dissipés, je me retrouvai dans mon état habituel, et le reste de la journée je n'observai aucun changement, ni dans mon appétit, ni dans mon sommeil qui ne fut ni plus long ni plus court qu'à l'ordinaire.

Le lendemain de cette expérience je pris, également à jeun, $\frac{1}{16}$ de grain de sulfate de morphine ; les premiers symptômes furent analogues à ceux de la veille, mais je rendis quelques gorgées de mucosité, et vers midi j'éprouvai une sensation légèrement soporeuse.

Je regardais cette expérience dernière comme la synthèse de celle qui l'avait précédée ; elle me fit juger que les effets produits par les 12 grains de matière pouvaient dépendre d'une quantité quelconque de morphine qu'il n'aurait pas été possible de séparer.

Il restait encore entre mes mains un moyen analytique que je m'étais réservé dès mes premières opérations, en conservant sous les n°s 1 et 2 des extraits recueillis dans des circonstances différentes.

Le n° 1 représentait tous les produits de l'opium solubles dans l'eau, excepté ceux que l'ammoniaque pouvait en avoir précipité, soit immédiatement ou par un repos prolongé, et qui, en un mot, seraient devenus insolubles dans l'eau.

Le n° 2 contenait les principes de l'extrait précédent susceptibles d'être dissous par l'alcool à 36°.

Conséquemment dans le n° 1 devaient se trouver tous les matériaux de l'opium solubles dans l'eau, plus une petite quantité de morphine retenue par ces mêmes matériaux et de la narcotine. Dans le n° 2 cette morphine

et la narcotine, plus un peu de résine, et la matière amère de M. Lindbergson tout entière.

M. le professeur Andral a bien voulu se charger d'examiner ces produits sur un assez grand nombre de malades choisis dans la ville et dans sa clinique de la Charité. En recourant à l'obligeance de ce médecin si justement distingué, pour avoir des renseignemens sur l'action de ces produits, j'étais assuré que tous les soins possibles seraient donnés à ces expériences, et qu'elles seraient faites dans les circonstances les plus favorables à ce genre d'examen. M. Andral en administra de petites quantités aux sujets le plus susceptibles à l'action de l'opium et de ses préparations ; il en éleva les doses, les varia suivant les conditions ; il en donna jusqu'à 12 et 15 grains dans un même jour, et n'observa rien, telle est son expression, qui ne pût dépendre de la présence de la petite proportion de morphine retenue, comme on l'a vu, dans ces deux extraits. Cette méthode d'analogie devait être assurément la plus convenable pour confirmer les résultats obtenus directement en faisant agir la matière amère de M. Lindbergson, et je ne crois pas qu'après ces expériences on puisse encore accorder quelque confiance aux assertions de M. Lindbergson.

Cependant une objection pouvait encore ressortir du procédé que j'avais employé pour la préparation de la matière amère. Il n'était pas probable qu'on pût voir dans les produits des différences remarquables, mais il était satisfaisant pour moi de pouvoir y répondre. En conséquence j'ai préparé cette matière de M. Lindbergson avec la plus scrupuleuse exactitude et d'après son procédé, et je l'ai remise à M. le docteur Dronsart pour

qu'il voulût bien l'administrer à des animaux. Son action fut cette fois encore tout aussi négative.

Il paraît donc certain qu'un motif, quel qu'il soit, a induit M. Lindbergson en erreur sur la propriété qu'il dit appartenir à sa matière amère, et les expériences que j'ai fait connaître sont de nouvelles preuves en faveur de l'opinion si généralement adoptée, déjà si fortement prouvée, que l'opium doit ses propriétés les plus importantes aux principes cristallins qu'on en a retirés. Elles prouvent encore, comme une même conséquence, que l'action quelconque de l'opium décroît dans une proportion directe avec la diminution de la quantité de morphine qu'il renferme, toutes circonstances égales.

Substance cristalline obtenue de l'opium traité par l'ammoniaque.

On a vu comment, après avoir retiré toute la morphine, toute la narcotine et les autres matières que l'ammoniaque peut séparer d'un solutum d'opium, j'ai évaporé ce liquide pour lui enlever les seuls principes qu'il peut céder à l'alcool concentré; on a vu que cette teinture alcoolique évaporée m'a donné un résidu contenant un acide en liberté, et que l'ayant traité par l'éther pour isoler cet acide, j'y ai encore trouvé une matière résineuse et une substance cristalline dont les propriétés m'ont paru différentes de celles attribuées jusqu'à ce jour à la morphine ou à la narcotine.

L'existence d'un principe de ce genre, doué de caractères particuliers, était une chose assez remarquable pour que, sur la foi d'une expérience unique, je me trouvasse suffisamment autorisé à l'annoncer comme un

fait authentique. Je sentis la nécessité de revenir sur mes pas, de varier mes essais pour voir si, dans des circonstances que j'avais aperçues, ou dans des circonstances différentes, la même substance se représenterait avec les mêmes propriétés, ou les dépouillerait pour se confondre avec une substance déjà connue.

Avec l'idée préconçue que la substance qui m'offrait des propriétés neuves ne pouvait avoir d'analogie qu'avec la narcotine, j'aurais été bien secouru dans mes recherches si la narcotine elle-même eût été mieux étudiée. Mais quelle comparaison satisfaisante peut fournir un corps qui tire ses caractères principaux de l'odeur qu'il répand en brûlant, ou de la couleur qu'il prend de son contact avec l'acide nitrique? De semblables phénomènes peuvent-ils être regardés comme constans et indépendans de l'état de pureté, quand ils n'ont pas pour appui les caractères géométriques de la cristallisation ou d'autres aussi positifs? Aussi, après bien des tentatives pour résoudre la question que je m'étais proposée, n'ai-je point acquis une conviction entière. Si l'existence d'un principe à part des deux qu'on a découverts dans l'opium est une contradiction, elle ne pourra supporter l'autorité des faits et des observations ultérieurs, et je livre cette proposition tout entière à la sagacité des hommes qui jugeront utile de vérifier mes expériences.

Telles sont cependant les propriétés de la substance dont je parle :

Elle est blanche, sans saveur et sans odeur. Selon l'état de pureté dans lequel elle se trouve, elle cristallise d'une manière différente : tantôt ce sont des groupes

formés de la réunion de petites branches penniformes représentant assez exactement l'arrangement régulier de certains lytophytes; tantôt, quand la matière est plus pure, ce sont des cristaux filiformes, sans caractères géométriques mieux prononcés que les premiers, mais n'ayant pas la même figure.

Lorsqu'elle retient un peu de résine, elle polarise la lumière.

Chauffée dans un tube, elle fond d'abord comme la narcotine, et, comme elle, donne lieu ensuite à tous les produits de la décomposition des matières azotées. En la jetant sur des charbons ardens, elle brûle sans flamme et répand une odeur aromatique qui ne se rapporte pas à celle de la narcotine.

Elle est insoluble dans l'eau froide. L'alcool en dissout $\frac{1}{36}$ quand il est bouillant, et n'en dissout que $\frac{1}{150}$ à la température ordinaire.

L'éther et les huiles essentielles dissolvent aisément cette substance.

Les acides faibles la dissolvent; l'eau la précipite sans altération de cette dissolution. Les acides concentrés exercent sur cette substance une action qui fait son caractère principal, j'ai presque dit unique. Les acides sulfurique, nitrique, muriatique et acétique la dissolvent promptement sans changement de couleur, et ces dissolutions, ainsi que les précédentes, sont précipitées par l'eau; mais si on les abandonne pendant quelque temps à elles-mêmes, quand elles sont concentrées et avec le contact de l'air, elles cristallisent toutes, et de la même manière, en aiguilles prismatiques déliées qui se montrent sur la forme des vases. Ces cristaux séparés des

acides qui surnagent n'en retiennent aucune portion.

Parmi les oxides et les sels, il n'en est aucun qui ait sur cette substance une action marquée.

Elle donne à l'analyse plus d'hydrogène et moins de charbon que la narcotine. N'ayant fait qu'une analyse, je n'ai pas cru pouvoir en rapporter les résultats.

Prise à la dose de 2 grains, elle ne produit aucun effet sur l'homme sain.

Sur *quelques Combinaisons du Cyanogène;*

Par M. Wöhler.

Action du cyanogène sur l'ammoniaque liquide.

Lorsque l'on fait passer du cyanogène dans de l'ammoniaque liquide, il se produit : 1° du prussiate d'ammoniaque ; 2° une grande quantité d'une matière charbonneuse et d'un brun foncé, qui se forme ordinairement dans certaines décompositions des cyanures, et dont on s'est encore très-peu occupé ; 3° de l'oxalate d'ammoniaque ; 4° de l'urée. La matière charbonneuse se dépose en partie d'elle-même ; mais on la sépare entièrement en chauffant et évaporant le liquide. On obtient l'acide oxalique par l'eau de chaux ; on traite le précipité par le carbonate de potasse, puis on décompose l'oxalate de potasse par l'acétate de plomb, et l'oxalate de plomb par l'hydrogène sulfuré ; on obtient ainsi un liquide acide qui, évaporé, laisse déposer l'acide oxalique

en cristaux. Cet acide ne se forme pas dans l'absorption du cyanogène par les autres alcalis. L'urée s'obtient enfin par l'évaporation de la liqueur, dont on a déjà précipité l'acide oxalique. On la sépare des matières étrangères par la dissolution dans de l'alcool.

Action du cyanogène sur l'hydrogène sulfuré.

Si l'on sature de l'alcool avec du cyanogène, puis avec de l'hydrogène sulfuré, il prend une couleur brune rougeâtre, et il ne tarde pas à se déposer beaucoup de petits cristaux rouges. Ils sont opaques, d'une couleur jaune orangée très-vive, se dissolvent à peine dans l'eau froide, davantage dans l'eau bouillante; mais ils s'en séparent aussitôt qu'elle se refroidit. Il en est de même avec l'alcool. La manière la plus simple d'obtenir cette matière est de recevoir les deux gaz dans une cloche remplie entièrement d'eau, et d'agiter fréquemment pour favoriser l'absorption. L'eau se colore bientôt en jaune, et il se dépose des flocons de couleur rouge orangée de plus en plus abondans, et qui regardés de plus près se composent entièrement de petits cristaux. On jette cette matière sur un filtre, on lave avec de l'eau froide, et on la redissout alors dans l'alcool bouillant; d'où elle se dépose en cristaux assez réguliers. En chauffant doucement cette matière rouge, on la volatilise en partie sans la décomposer; mais la majeure partie devient noire en même temps qu'il se dégage beaucoup de sulfure d'ammonium, et enfin il reste du charbon. Elle se dissout dans l'acide sulfurique en se colorant en jaune, et en ajoutant de l'eau à la dissolution elle s'en sépare sans

altération. A l'aide de la chaleur elle se dissout dans les carbonates des alcalis, et la dissolution se compose d'un mélange de sulfure et d'un sulfocyanure. Dans la potasse caustique elle se dissout en grande quantité, et donne une liqueur jaune qui n'agit ni sur le sulfure ni sur le sulfocyanure, et dont l'acide hydrochlorique précipite de nouveau la matière rouge sans qu'elle ait éprouvé d'altération. Après une certaine concentration, il se dépose beaucoup de petits cristaux, mais la dissolution devient toujours plus foncée, et en peu de temps elle se change en un mélange de sulfure et de sulfocyanure du même métal. La chaleur opère instantanément cette décomposition. En mêlant la dissolution aqueuse de la substance rouge avec une dissolution d'acétate de plomb, on obtient aussitôt, en même temps que l'acide acétique est mis en liberté, un précipité dense et de couleur jaune orangée semblable au chrômate de plomb, qui conserve cette couleur après sa dessication, pourvu qu'elle ait été faite à une douce chaleur; autrement, il devient noir. Lorsqu'on le fait même bouillir avec de l'eau, il se change en sulfure noir de plomb. Si l'on verse de la potasse caustique sur cette combinaison jaune de plomb, il se sépare du sulfure de plomb, et l'on obtient une dissolution de cyanure de potassium et de sulfocyanure de potassium dont on s'assure facilement par la dissolution de fer. Si l'on fait bouillir la combinaison de plomb avec de l'acide muriatique, elle se dissout et donne une liqueur rougeâtre : en y ajoutant alors de l'alcool, du chlorure de plomb se précipite, et le liquide décanté, en se refroidissant, laisse précipiter la matière rouge sans qu'elle ait subi d'altération. Traitée par l'a-

cide nitrique, puis desséchée, la combinaison de plomb a fourni une quantité de sulfate de plomb qui représente 64,5 p. o/o de plomb en combinaison; analysé avec la potasse caustique, le sulfate de plomb qu'on a obtenu représentait 64 p. o/o de plomb.

La dissolution aqueuse de la substance rouge ne précipite point les dissolutions de fer et de zinc. Avec le cyanure de mercure elle donne, en même temps qu'il se forme de l'acide, un précipité blanc et prussique, abondant, qui devient promptement gris. Avec le chloride de mercure, on a un précipité dense et blanc, et de l'acide hydrochlorique est mis en liberté; avec l'argent, un précipité noir, avec dégagement de cyanogène gazeux et élimination de l'acide nitrique; avec la dissolution de cuivre, un précipité noir tirant au vert, qui se comporte comme la combinaison de plomb. Chauffée à l'état sec avec du cuivre spongieux, la matière rouge laisse dégager beaucoup de gaz ammoniaque, qui ne trouble pas l'eau de chaux.

Cette matière, comme on le voit, diffère de celle que Gay-Lussac a obtenue en mettant en contact le cyanogène avec l'hydrogène sulfuré. Cette dernière est jaune clair, se dissout très-facilement dans l'eau, et n'entre point en combinaison avec le plomb. Elle se produit toujours en même temps que l'autre, et peut s'obtenir en évaporant le liquide, dont la combinaison rouge s'est déposée.

J'ai essayé en vain de former des combinaisons analogues avec l'acide hydrosélénique; le sélénium se sépare toujours à l'état métallique, et vraisemblablement il se forme de l'acide prussique.

Action du cyanogène sur le sulfure de potassium.

Lorsqu'on fait passer du cyanogène dans une dissolution de poly-sulfure de potassium, il se sépare beaucoup de soufre, il se forme une grande quantité de matière charbonneuse, et en évaporant le liquide, on obtient du sulfocyanure de potassium cristallisé. Fortement chauffé dans du gaz cyanogène, ce sulfure de potassium donne du soufre qui distille; la masse, à cause de la décomposition du cyanogène, devient d'abord noire, puis s'éclaircit de plus en plus jusqu'à ce qu'elle se change en un liquide limpide comme de l'eau, et finit par se prendre, en se refroidissant, en une masse saline blanche, qui est du sulfocyanure de potassium pur. En faisant passer du cyanogène dans la dissolution de proto-sulfure de potassium, il n'y a pas séparation de soufre, et on a dans la dissolution du cyanure de potassium et du sulfocyanure de ce métal. Avec l'hydrosulfate de sulfure de potassium, il se forme la combinaison rouge dont on a parlé plus haut.

L'action du cyanogène sur les sulfures alcalins est donc toute simple. Le sulfure de potassium à deux atomes de soufre forme le cyanure de potassium et le sulfocyanure de potassium; et celui qui contient plus de quatre atomes de soufre abandonne du soufre, jusqu'à ce qu'il se change en *quadrisulfure* qui forme du sulfocyanure de potassium, en prenant pour cela la quantité de cyanogène qui lui est nécessaire; le sulfure de potassium à quatre atomes de soufre, lorsqu'on le chauffe forte-

ment dans le gaz cyanogène, se change donc précisément en sulfocyanure de potassium.

(*Poggend. Annalen d. Chemie u. Phys. Bd.* III, p. 177.)

Suite *de Recherches diverses ;*

Par MM. Wöhler et J. Liebig.

(*Annales de Chimie*, t. XLVII, p. 257.)

Acide cyano-hydrosulfurique.

Nous avons déjà, dans une notice précédente, donné la description d'un corps rouge qui se produit lorsqu'on fait passer de l'hydrogène sulfuré dans une dissolution alcoolique de cyanogène : on pouvait conclure d'après la manière dont se produit et se comporte ce corps qu'il était une combinaison de cyanogène, de soufre et d'hydrogène ; mais, vu la complication que nous présentent les combinaisons du cyanogène, il fallait qu'une analyse élémentaire déterminât de quelle manière ses principes constituans s'y trouvaient réunis, et une telle analyse nous parut mériter d'autant plus nos soins que, par la manière dont se comportait cette substance avec les bases salifiables, elle semblait confirmer l'idée de la regarder comme un hydracide.

Nous avons déterminé préalablement le soufre qui s'y trouve en l'oxidant par l'acide nitrique, précipitant l'acide sulfurique formé par la baryte : 0,500gr. de la sub-

stance rouge ont fourni 1,828 de sulfate de baryte; dans deux analyses, dont l'une fut faite avec de l'acide nitrique et l'autre avec de l'eau régale, on a obtenu, en opérant de part et d'autre sur la même quantité, 1,816 et 1,818 de sulfate de baryte. La moyenne de ces trois analyses donne pour 100 de la substance 50,04 de soufre.

Pour déterminer le carbone, on a brûlé la substance avec de l'oxide de cuivre, et comme il pouvait se former de l'acide sulfureux, on fit passer le gaz à mesure qu'il se développait à travers un tube rempli de peroxide de plomb; de cette manière 0,300^{g} de matière ont fourni à la température de + 8° C. et la pression de 27,6″,9‴ un volume de gaz acide carbonique égal à 163,8^{cc}.

Une autre fois, on a obtenu de 0,496 de matière 0,158 d'eau. Ces nombres calculés nous donnent pour la composition du corps dont il s'agit :

Soufre.........	50,04
Cyanogène	41,11
Hydrogène......	3,54
Oxigène........	5,31

En réduisant en atomes, on obtient 6 atomes de soufre, 6 atomes de cyanogène, 14 atomes d'hydrogène, et 1 at. d'oxigène, c'est-à-dire :

6 at. d'hydrogène sulfuré,
6 at. de cyanogène,
1 at. d'eau.

Cette composition et cette manière de se comporter avec les bases salifiables, qui s'accorde avec elle, prou-

vent que ce corps peut être regardé comme un hydracide hydraté dont le radical peut entrer en combinaison avec les métaux, de manière que les métaux prennent la place de l'hydrogène.

Acide sulfonaphtalique.

Nous avons fait connaître il y a quelque temps une analyse du sulfovinate de baryte cristallisé. Il en est résulté que l'on pouvait regarder l'acide dans le sel cristallisé, comme une combinaison d'acide sulfurique hydraté avec du gaz oléfiant. C'est à cause de cette remarquable combinaison, qu'il nous parut important d'entreprendre une analyse comparative du sulfonaphtalate de baryte; d'autant plus que les résultats analytiques, obtenus par Faraday, présentaient une analogie bien vraisemblable avec les sulfovinates.

Nous avons préparé ce sel par la méthode qu'a donnée Faraday, et nous n'avons rien à y ajouter si ce n'est la remarque que nous n'avons obtenu par cette méthode qu'un seul des deux sels que décrit ce chimiste : c'était celui qui brûle avec flamme. Nous croyons que la formation du second, qui se distingue de l'autre en ce qu'il brûle sans flamme, a eu sa cause dans une circonstance fortuite et inconnue, et que ces légères modifications dans ses propriétés qu'aurait éprouvées le premier ne provenaient que de la présence accidentelle d'une petite quantité de quelque matière étrangère. Il parut dans nos recherches se former préférablement lorsque nous produisions l'acide sulfonaphtalique, en mettant en contact de l'acide sulfurique anhydre avec de la naphtaline. Cette

matière se résolvait, en même temps qu'il se produisait une vive chaleur, en une masse rouge pourpre, qui finissait par prendre une couleur noire tirant au vert. Saturée par le carbonate de baryte, elle n'a presque donné que de l'acide sulfonaphtalique, et seulement une petite quantité de sulfate de baryte; il ne se sépara pas la moindre trace de naphtaline.

D'après Faraday, la composition du sulfonaphtalate de baryte serait telle, que l'on pourrait le regarder comme un sel double de sulfate de baryte et de sulfate de naphtaline sans eau; et la naphtaline se trouverait dans ce sel combinée avec une quantité d'acide sulfurique égale à celle qui se trouve contenue dans le sulfate de baryte. C'était donc l'absence prétendue de l'eau qui était la cause de la différence qui se rencontrait dans la manière dont se composent l'acide sulfonaphtalique et l'acide sulvovinique; et cette différence, si elle se confirmait, aurait autorisé à admettre que l'acide sulfovinique n'était aussi formé que d'acide sulfurique anhydre avec du gaz oléfiant, et non pas d'acide sulfurique combiné à de l'éther ou de l'alcool. Et, en effet, nous avons reconnu l'exactitude des résultats qu'a annoncés M. Faraday, quoique nous eussions peu de confiance dans la méthode analytique qu'il a suivie, et nous pouvons bien maintenant, si de telles conclusions sont justes, conclure inversement de la composition de l'acide sulfonaphtalique celle de l'acide sulfovinique qui ne peut se déterminer directement.

La baryte renfermée dans le sel a été déduite du résidu de sulfate de baryte qu'on a obtenu en calcinant le sulfonaphtalate; et la quantité totale d'acide sulfurique

qui s'y trouve a été déterminée en fondant le sel avec un grand excès d'un mélange de carbonate de potasse et de salpêtre ; dissolvant dans l'acide nitrique étendu d'eau, et précipitant par la baryte. Nous avons obtenu de cette manière, d'après plusieurs analyses qui toutes se sont accordées, les nombres suivans :

Pour 100p de sulfonaphtalate de baryte,

26,58 baryte,
13,92 acide sulfurique,
13,92 acide sulfurique;

il manque 45,58 pour compléter les 100 parties, et ce sera la quantité de naphtaline qui se trouvait combinée avec 13,92 d'acide sulfurique.

En brûlant 0,200g du sel de baryte avec l'oxide de cuivre, nous avons obtenu à + 4°,7 et 28p B. un volume d'acide carbonique de 158,5 cc. Une seconde analyse faite sur la même quantité de matière a donné les mêmes nombres.

Enfin 0,400g de sulfonaphtalate de baryte ont fourni, en les brûlant avec l'oxide de cuivre, 0,103g d'eau, qui représentent 2,86 p. 0/0 d'hydrogène.

Calculé d'après les nombres précédens, le carbone est représenté par 43,4; ajoutant 2,86 d'hydrogène on a 46,26 de naphtaline, ce qui est un peu plus que 45,58. Ce petit excès sur la composition connue de la naphtaline, provient sans aucun doute de l'humidité de l'oxide de cuivre dont on s'est servi.

Formation de l'éther par le fluorure de bore.

Afin de nous convaincre de la formation de cet éther qu'a annoncée Desfosses, nous avons fait passer du gaz fluoborique dans de l'alcool absolu. Il s'y absorba en grande quantité avec production de beaucoup de chaleur, et le liquide se prit enfin en une gelée transparente et fumante. Une petite partie fut saturée avec de la potasse; il ne se sépara point d'éther, mais le liquide prit une odeur particulière totalement différente de celle de l'éther, et très-agréable; la distillation de cette partie étendue d'eau ne donna que de l'alcool. On distilla celui qui avait été saturé de gaz fluoborique, et l'on obtint pour produit de la distillation une liqueur claire, dont l'eau séparait une quantité notable d'éther pur.

Le gaz fluosilicique, que l'on a fait passer dans l'alcool jusqu'à saturation, n'a point donné de masse gélatineuse, et pas la moindre quantité d'éther, comme l'avait déjà constaté Berzélius. Le rôle que l'on avait attribué, dans la formation de l'éther par l'acide sulfurique, à l'acide sulfovinique qui se produit, nous paraîtrait à cause de cela devenir très-problématique.

Peroxide de barium.

L'hydrate de peroxide de barium dont on se sert pour préparer le deutoxide d'hydrogène, peut s'obtenir avec la plus grande facilité par le procédé suivant. On fait chauffer sur la lampe à l'alcool dans un creuset de platine de la baryte caustique jusqu'à ce qu'elle commence

à peine à rougir, et l'on y projette par petites quantités du chlorate de potasse; il y a incandescence et le protoxide se change en peroxide de baryum. La masse bien refroidie, on en sépare le chlorure de potassium par un lavage à l'eau froide; le peroxide s'hydrate dans cette dernière opération, et reste sous forme de poudre blanche. On le sèche à l'air et sans avoir besoin de le chauffer. D'après une analyse approximative, il paraîtrait contenir 6 atomes d'eau.

L'oxide jaune de plomb fondu avec le chlorate de potasse se change avec tout autant de facilité en oxide puce de plomb. L'oxide vert de chrôme traité de la même manière donne du chrômate neutre de potasse, en même temps qu'il se produit un vif dégagement de gaz chlore.

EXAMEN *physique et chimique du Lait de vache avant et après le part;*

PAR M. LASSAIGNE.

Quoique le lait de vache ait été déjà le sujet de nombreux et importans travaux de quelques médecins et chimistes, il restait encore à reconnaître non seulement les changemens que ce fluide éprouve dans les organes qui le sécrètent avant l'époque où il doit servir de nourriture à l'être pour lequel la nature l'a principalement destiné, mais encore ceux qu'il présente à des époques plus ou moins rapprochées du part.

Parmentier et M. Deyeux, dans leur Précis d'expériences sur les différentes espèces de lait, ouvrage publié en 1788 et dont l'importance est généralement reconnue par les savans, avaient déjà abordé cette question sur laquelle deux médecins hollandais, Abraham Stiprian et Nicolas Bondt, ont publié, en 1787, une dissertation imprimée dans le Recueil de la Société de médecine de Paris.

Bien que les auteurs que nous venons de citer aient examiné le colostrum, c'est-à-dire le fluide qui est séparé des mamelles dans les premiers instans qui précèdent et suivent le part, et en aient fait connaître la composition comparativement à celle du lait ordinaire, nous avons cru devoir rappeler leurs expériences, et soumettre ce fluide à de nouveaux essais.

La plupart de nos résultats, tout en confirmant une partie de ceux qui ont été précédemment obtenus, ajoutent à ceux-ci plusieurs faits qui nous sont particuliers, et qui, nous le croyons, peuvent intéresser la physiologie animale et la chimie organique.

Le lait sur lequel nous avons expérimenté a été recueilli sur une jeune vache suisse, soumise au même genre d'alimentation pendant les deux derniers mois de la gestation et un mois après, de manière que nos résultats n'ont pu être influencés par un changement dans le régime alimentaire. Cette nourriture était composée, pendant tout le temps que nous venons d'indiquer, de *betteraves*, de *foin* et de *paille*.

Dans les expériences dont nous présentons seulement le résumé dans le tableau synoptique qui suit cette notice, nous avons autant que possible fait extraire le lait à la

même époque de la journée, et à une distance de cinq à six heures de la traite générale.

Nous avons mis tous nos soins dans la détermination de la densité du lait qui servait à nos recherches, ainsi que dans celle des proportions d'eau, de crême et de lait qui s'y trouvaient. Nous aurions bien désiré apprécier rigoureusement les quantités des principes immédiats fixes dont la réunion forme le lait, mais les difficultés que nous avons éprouvées dans ces tentatives, et le peu de confiance que l'on pouvait accorder à ces nombres, nous ont empêché de les rapporter ici. C'est pourquoi nous nous sommes contenté de présenter d'une manière générale les principes que l'analyse nous a démontrés, de manière à faire remarquer les différences et les analogies de composition.

Afin d'apprécier s'il était possible les changemens qui peuvent survenir dans le lait avant le part, et de saisir en quelque sorte les modifications qu'il était susceptible d'éprouver, nous avons expérimenté sur ce liquide 41, 32, 21 et 11 jours avant la parturition. Nous avons reconnu que pour les trois premières époques précitées, ce liquide différait essentiellement du lait ordinaire par son *alcalinité*, *l'albumine* qu'il renferme, *l'absence du sucre de lait*, *de l'acide lactique et du caséum*; que le fluide désigné vulgairement sous le nom de colostrum n'était qu'un mélange de ce fluide particulier avec tous les élémens du lait ordinaire, ce qui semblerait démontrer que le *caséum*, qui n'existe point dans le produit de la sécrétion avant cette époque, a été formé aux dépens des élémens de l'albumine ou produit par une modifi-

cation qu'aura éprouvée ce principe immédiat dans l'organe où il était contenu.

Nous différons un peu, sous ce rapport, des chimistes qui nous ont devancé dans ce genre de recherches, et qui ont admis que la matière caséeuse du colostrum se comportait, à quelques exceptions près, comme la matière caséeuse du lait ordinaire. Si ces auteurs, comme il nous a été possible de le faire, avaient examiné ce fluide plus de temps avant le part, ils auraient, à n'en pas douter, saisi ce passage de l'état *albumineux* du lait à l'état *caséeux*, comme ils l'ont soupçonné, et ils se seraient facilement rendu compte des différences qu'ils ont observées.

Une autre remarque que nous avons également faite comme les chimistes qui nous ont précédé dans ce genre de travail, c'est la plus grande proportion de crême dans le lait avant le part. Nous avons trouvé que celle-ci formait le cinquième en volume du lait, tandis que ce fluide, peu de temps après cette époque, n'en contenait plus, terme moyen, qu'un quinzième. Est-ce à cette plus grande quantité de crême qu'on rencontre dans le colostrum que ce liquide doit ses propriétés légèrement purgatives? C'est ce que nous ne pouvons assurer. Mais si l'on réfléchit que les corps gras ont généralement une action laxative, l'on serait assez tenté de le présumer, comme MM. Parmentier et Deyeux l'ont établi dans leur Mémoire sur les différentes espèces de lait.

Tableau synoptique indiquant les propriétés physiques et chimiques du lait de vache à différentes époques, avant et après le part.

DATES des expériences.	Epoque de la récolte du lait avant et après le part.	COULEUR.	SAVEUR.	DENSITE.	ACTION du calorique.	Effets produits sur le tournesol.	Eau contenue dans cent parties.	RAPPORT EN VOLUME de la crême au sérum.		COMPOSITION CHIMIQUE.					
								Crême.	Sérum.	Matière butireuse.	Albumine.	Soude libre.	Caséum.	Sucre de lait.	Acide lactique libre.
1 déc.	42 jours avant	blanc jaunâtre	fade, mucilagineuse et salée	1063 à +5°	se coagule	bleuit	78,4	200	800	consistance molle	albumine	soude	0	0	0
10 *id.*	32 jours avant	*id.*	*id.*	1062 à +8°	*id.*	*id.*	78,2	200	800	*id.*	*id.*	*id.*	0	0	0
20 *id.*	21 jours avant	*id.*	*id.*	1064 à +7°	*id.*	*id.*	78,1	200	800	*id.*	*id.*	*id.*	0	0	0
30 *id.*	11 jours avant	blanc	douce, légèrement sucrée	1040 à +8°	ne se coagule qu'en partie	rougit un peu	78,8	200	800	consistance plus solide	*id.*	0	caséum	sucre de lait	acide lactique
11 janv.	après le part	*id.*	*id.*	1039 à +8°	*id.*	*id.*	78,2	200	800	*id.*	*id.*	0	*id.*	*id.*	*id.*
15 *id.*	4 jours après	*id.*	douce et sucrée	1035 à +8°	ne se coagule pas	rougit	79,8	200	800	*id.*	0	0	*id.*	*id.*	*id.*
17 *id.*	6 jours après	*id.*	*id.*	1033 à +7°	*id.*	*id.*	82,0	183	812	consistance plus molle	0	0	*id.*	*id.*	*id.*
1 fév.	20 jours après	*id.*	*id.*	1040 à +7°	*id.*	*id.*	89,0	78	922	*id.*	0	0	*id.*	*id.*	*id.*
2 *id.*	21 jours	*id.*	*id.*	1037 à +6°	*id.*	*id*	88,0	59	941	*id.*	0	0	*id.*	*id.*	*id.*
11 *id.*	30 jours	*id.*	*id.*	1038 à +5°	*id.*	*id.*	90,0	64	936	*id.*	0	0	*id.*	*id.*	*id.*

Ce tableau fait voir que quarante jours avant le part, le lait de vache est *alcalin*, *très-chargé d'albumine*, et ne renferme ni *caséum*, ni *sucre de lait*, ni *acide lactique*; que la composition de ce fluide est là même pendant les trente jours qui suivent cette époque; ce n'est que dix jours avant le part qu'il devient doux et légèrement sucré, présente alors des caractères d'acidité aux papiers réactifs, et contient tous les élémens qu'on trouve dans le lait ordinaire, plus encore une certaine proportion d'albumine; enfin, quatre et six jours après la parturition, ce liquide ressemble sous tous les rapports au lait ordinaire.

Sur *la Formation de la Naphthaline par M. le docteur* Reichenbach, *et sur sa composition par* Ch. Oppermann.

M. Reichenbach a fait paraître il y a quelque temps un Mémoire sur la formation de la naphthaline, inséré dans le journal de M. Schweigger Seidel, dans lequel il cherche à démontrer l'origine de cette substance remarquable. On apprendra sans doute avec intérêt les observations que l'auteur a faites en tâchant de répondre à la question si la naphthaline se trouvait déjà formée ou non dans le goudron du charbon de terre. Jusqu'ici on était dans l'opinion qu'elle existait déjà toute formée dans le charbon de terre, et on croyait pouvoir l'obtenir par une simple distillation de cette substance. M. Reichenbach prouve d'une manière évidente que cette opinion

n'est pas fondée, et que la naphthaline ne résulte que de la décomposition du goudron par la chaleur.

Il suivit d'abord exactement le procédé indiqué par MM. Chamberlain et Garden, et, à cet effet, il mit 75 livres de charbon de terre, tiré des environs de Brunn, dans une grande cornue en fonte, et les disposa de manière qu'elles remplirent le fond. La distillation se fit d'abord à feu lent; on augmenta la chaleur par degrés jusqu'à porter le fond de la cornue au rouge cerise. L'opération dura 48 heures. Des conduits ou tuyaux de 12 pieds de long, terminés par des récipiens en verre et refroidis continuellement, recevaient les produits volatilisés.

Au bout de ce temps, la houille se trouva complètement changée en coke. On sépara l'eau ammoniacale des produits huileux obtenus par la distillation; l'huile empyreumatique fut distillée au bain de sable avec toutes les précautions indiquées par MM. Chamberlain et Garden. Comme l'huile ne passait que goutte par goutte, il fallut 48 heures pour effectuer l'opération. On n'augmenta la chaleur que vers la fin, et le fond de la cornue fut alors porté jusqu'au rouge. Il y resta du charbon, mais on ne put découvrir ni dans le col de la cornue, ni dans le récipient, aucune trace de naphthaline, et on ne remarqua aucun des phénomènes que les chimistes anglais ont observés. Des distillations souvent répétées n'amenèrent aucun résultat.

M. Reichenbach ne réussit pas non plus à séparer la naphthaline du goudron du bois, ni de celui obtenu par distillation sèche des matières animales, quoique le premier la fournit en assez grande quantité lorsqu'on en

faisait du noir de fumée. Les nombreuses expériences qu'il entreprit à ce sujet lui démontrèrent seulement que toutes ces diverses espèces de goudron ne contenaient point de naphthaline déjà toute formée, car il ne put en obtenir par aucun des procédés qu'il employa. Il en tire la conclusion que la naphthaline ne pouvait préexister dans le charbon de terre.

M. Reichenbach étant à la tête d'un établissement où l'on fabriquait entre autres aussi du noir de fumée, a pu observer en grand tous les produits de cette fabrication. Le goudron qui servait à la fabrication du noir de fumée avait été obtenu par la carbonisation du bois; il remarqua qu'aux endroits les plus éloignés du foyer, et qui par conséquent étaient le plus exposés au froid, le noir de fumée était parsemé de petites étoiles qu'on en détachait facilement. A l'aide de la sublimation et de la dissolution dans l'esprit de vin, il parvint à les dépouiller de l'huile empyreumatique adhérente. Cette substance blanche n'était autre chose que de la naphthaline. Il parvint à l'obtenir plus belle et en plus grande quantité en faisant arranger plusieurs nouveaux réservoirs qui étaient très-exposés au froid.

Or, si l'on trouve la naphthaline dans le noir de fumée obtenu du goudron du bois, si l'on peut parvenir à la produire de substances qui en étaient dépourvues, elle n'est donc plus un simple extrait de ces matières, mais elle est un nouveau produit qui prend naissance pendant la transformation du goudron en noir de fumée. Les matières organiques et semi-organiques, comme le charbon de terre, ne donnent, par la distillation, que des huiles empyreumatiques, et c'est seulement la trans-

formation de ces dernières en noir de fumée qui produit la naphthaline. Elle n'apparaît donc pour ainsi dire qu'au second acte ; elle ne prend naissance que par la décomposition des produits liquides et volatils de la carbonisation.

Pour convaincre de la vérité de ce qu'il avance, M. Reichenbach entre dans les détails de la fabrication du noir de fumée. Un four destiné à recevoir les combustibles est joint à un réservoir par un tuyau ou par un conduit maçonné, long de 15 à 18 pieds sur 2 pieds carrés de section. On ne laisse pénétrer dans l'intérieur du foyer que l'air absolument nécessaire pour que la flamme ne s'éteigne pas. Le feu est entretenu de cette manière, sans interruption, nuit et jour pendant des semaines entières. Le conduit par lequel passent les produits de la combustion est chauffé au point que non seulement il en devient rouge, mais que les briques même, par suite, en sont fondues. C'est de la longueur et du degré de chaleur de ce conduit que dépend le bon ou mauvais succès de la fabrication. S'il est trop court ou trop froid, le noir en devient huileux et forme des grumeaux. Si, au contraire, il est long et bien chauffé dans toute son étendue, on obtient un noir sec et en flocons très-légers. La raison en est simple : le feu mal nourri et presque dépourvu d'oxigène n'est pas en état de consumer toutes les vapeurs huileuses que la chaleur force à s'élever, elles passent donc avec la fumée par un conduit trop froid dans le réservoir sans avoir été décomposées par la chaleur du conduit, là elles se condensent, se mêlent au noir, et le rendent pesant et motteux. Mais si le conduit est élevé au degré de chaleur convenable,

même jusqu'au rouge blanc, les vapeurs huileuses seront décomposées et passeront dans le réservoir en flocons très-légers. La fabrication du noir ne consiste donc qu'à carboniser les parties huileuses produites par la combustion, et c'est alors seulement que la naphthaline se forme ou qu'elle est produite.

Les chimistes anglais s'étaient servis du goudron provenant des fabriques de gaz ; mais ce goudron avait déjà passé en partie par la dernière décomposition, comme on peut le prouver. Pour produire le gaz hydrogène on renferme du charbon de terre dans de grands cylindres en fonte, que l'on porte à un degré de chaleur tel qu'il s'y carbonise promptement; les produits volatils sont décomposés en partie par les parois rouges du cylindre, et forment en même temps la naphthaline et le noir de fumée. Ces derniers produits passent avec le goudron non décomposé et lui communiquent cette couleur noire et cette consistance épaisse. Si ce produit contient de la naphthaline, on ne pourra donc l'attribuer qu'à une combustion incomplète.

M. Reichenbach s'est convaincu par des expériences directes que le noir de fumée du commerce contenait de la naphthaline, et qu'il lui devait même son odeur. Une simple distillation suffit pour en extraire des quantités considérables. D'ailleurs M. Berzelius avait déjà énoncé l'idée que l'odeur particulière de la suie ou du noir dans les tuyaux de cheminées et de poêles pourrait provenir de la naphthaline.

M. Reichenbach a également obtenu cette substance du goudron des matières animales, non par le procédé de Kidd, mais par celui qu'il a décrit plus haut, c'est-

à-dire en soumettant le goudron à un feu assez intense pour carboniser les matières volatiles. Il en conclut que probablement toutes les matières qui contiennent de l'hydrogène et du carbone pourraient fournir la naphthaline, comme la tourbe, l'asphalte, la terre végétale, etc. Il répéta en outre les expériences de M. de Saussure, et il croit que la substance cristalline que ce savant a observée en décomposant l'alcool n'était autre chose que la naphthaline, car elle en possédait l'odeur, la couleur et tous les caractères extérieurs; et si M. de Saussure avait poursuivi ses recherches et mieux caractérisé ce produit, ce serait à lui qu'appartiendrait l'honneur de la découverte d'une substance aussi remarquable.

Sur la composition de la naphthaline, par Ch. Oppermann.

Cette nouvelle manière d'envisager la production de la naphthaline, jointe au peu d'accord qui existe entre les analyses, quoique faites par des savans comme MM. Faraday, Thompson et Ure, pourrait peut-être justifier de nouvelles recherches sur sa composition. La naphthaline qui a servi à ce but m'a été donnée par M. le professeur Liebig, et c'est sous ses yeux que l'analyse fut exécutée.

Les recherches sur la composition de cette substance, publiées par M. Faraday, présentent le résultat suivant :

Carbone....	93,75
Hydrogène..	6,25
	100,00

Ou bien 5 atomes de carbone sur 4 atomes d'hydrogène.

Celle de M. Ure en diffère beaucoup, car d'après lui la naphthaline serait composée de

Carbone.....	91,6
Hydrogène...	7,7
Oxygène.....	0,7

Celle de M. Thompson a plus de rapport avec la dernière relativement au carbone qui, d'après lui, serait de 90 pour cent sur 10 d'hydrogène.

La naphthaline qu'on a soumise à l'analyse était parfaitement pure et très-bien cristallisée en petites paillettes qui avaient assez de ressemblance avec le chlorate de potasse; elle était très-blanche et transparente, et possédait l'odeur du noir de fumée au plus haut degré.

Gr. 0,314 donnèrent par combustion avec de l'oxide de cuivre :

Eau............	0,192
Acide carbonique.	1,062

Ce qui ferait :

Carbone.....	93,484
Hydrogène...	6,516

L'hydrogène, calculé de l'eau obtenue, dépasse de beaucoup la quantité qu'on aurait dû trouver; on ne pouvait l'attribuer qu'à l'oxide de cuivre. Cette eau aurait facilement pu être enlevée par la machine pneumatique, mais comme la naphthaline est extrêmement volatile, ce moyen n'a pu être d'aucun usage.

Quoique ce résultat ne différât que pour les déci-

males de celui obtenu par M. Faraday, on dut pourtant le rejeter, car on remarqua après la combustion que le tube de chlorure de calcium était tapissé en quelques endroits de petites étoiles ou cristaux. Ce n'était que de la naphthaline qui, entraînée par le courant du gaz acide carbonique, avait échappé à la combustion. La quantité d'acide carbonique obtenue était donc trop petite, ce que prouvèrent les analyses suivantes.

Pour éviter toute perte occasionnée soit en mêlant l'oxide de cuivre et la naphthaline dans un mortier, soit en la laissant trop long-temps exposée à l'air, on la mit de suite, après l'avoir pesée, dans le tube de combustion qu'on boucha. On y liquéfia la naphthaline, et on la laissa couler sur la moitié de la longueur du tube ; on n'y mit l'oxide de cuivre que lorsque l'appareil était bien refroidi. Les résultats qu'on obtint sont les suivans :

Gr. 0,510 de naphth. donnèrent :

Acide carbonique, gr.	1,741
Eau............ gr.	0,291

Ce qui reviendrait à

Carbone......	94,3895
Hydrogène....	5,6105
	100,0000

Une troisième analyse de naphth., gr. 0,311, faite, ainsi que la précédente, avec le nouvel appareil de M. Liebig, donna :

Acide carbonique, gr..	1,065
Eau............ gr..	0,170

Ce qui ferait pour cent :

Carbone.....	94,6857
Hydrogène ...	5,3143
	100,0000

En calculant la composition de la naphth. d'après cette dernière analyse, on trouve qu'elle est formée de 3 at. de carbone sur 2 at. d'hydrogène, et on aurait pour cent parties :

Carbone.....	94,9
Hydrogène...	5,1
	100,0

Matière *nouvelle retirée de l'Opium ;*

Par J. P. Couerbe.

En 1830, chargé des travaux chimiques de la fabrique de M. Pelletier, j'avais obtenu, en traitant l'opium pour en extraire la morphine, une substance qui m'avait paru nouvelle. J'en fis part à M. Robiquet dans une lettre que j'eus l'honneur de lui écrire. Depuis, cette substance ne s'était plus représentée à moi et m'avait comme échappé, lorsque coopérant à une analyse de l'opium dont s'occupe M. Pelletier, j'ai retrouvé ma matière que je puis maintenant toujours obtenir. Je m'empresse de la faire connaître, me réservant d'en traiter dans un travail particulier. Je me bornerai pour le moment à en indiquer les caractères distinctifs.

Pure, elle est parfaitement blanche et sous forme de cristaux aiguillés. L'eau bouillante, l'éther et l'alcool la dissolvent; elle cristallise également bien dans ces liquides.

Son point de fusion est peu élevé, la température de l'eau bouillante suffit pour la fondre; aussi le premier effet de ce liquide est de la transformer en une sorte d'huile qui ne tarde pas à se dissoudre lorsque l'eau est en assez grande abondance.

Chauffée avec soin dans un petit tube recourbé, elle se fond en un liquide parfaitement transparent; à une température supérieure à celle qui la fait entrer en fusion, elle jaunit un peu, se volatilise en grande partie et ne laisse qu'un faible résidu charbonneux. La distillation ne paraît pas changer la nature de cette substance, car, au moyen des dissolvans cités, on peut lui rendre ses premières formes cristallines.

Enfin cette substance, à laquelle je donne le nom de *Méconine*, ne donne, brûlée avec de l'oxide de cuivre et dans un appareil convenable, que de l'acide carbonique et de l'eau : propriété essentielle qui la distingue de la matière nouvelle trouvée par M. Pelletier (narcéine), de la narcotine et de la morphine, car toutes ces substances sont sensiblement azotées.

J'ajouterai à ces propriétés, qui suffisent, je crois, pour la distinguer des matières organiques connues jusqu'à ce jour, qu'elle possède une âcreté assez marquée, ce qui me fait soupçonner qu'elle ne doit pas être sans action sur l'économie animale.

Sur *une Classe particulière de Figures acoustiques, et sur certaines Formes affectées par des groupes de particules sur des surfaces élastiques vibrantes ;*

Par M. Faraday,

Membre de la Société royale de Londres, et Correspondant de l'Académie royale des Sciences de Paris.

(Lu à la Société royale le 12 mai 1831.)

(1) Les belles séries de formes, découvertes et développées par Chladni, qu'affectent le sable, les limailles et d'autres grains, lorsqu'ils sont placés sur des plaques vibrantes, sont assez frappantes pour revenir à l'esprit de ceux qui y ont fait la moindre attention. Elles indiquent les parties en repos des plaques, et figurent visiblement ce que l'on appelle les lignes nodales.

(2) M. Chladni observa ensuite que des particules détachées du crin d'un archet de violon, ne se portaient pas aux lignes nodales, mais qu'elles se rassemblaient sur les parties de la plaque le plus violemment agitées, c'est-à-dire aux centres d'oscillation. Ainsi lorsqu'une plaque carrée de verre, tenue horizontalement, était pincée à son centre et mise en vibration par un archet appliqué au milieu d'un des bords, de manière à produire le son le plus bas possible, le sable répandu sur la plaque affectait la forme d'une croix en diagonale : mais les poussières légères se rassemblaient vers le milieu des quatre portions où les vibrations étaient plus fortes et les excursions de la plaque plus grandes.

(3) Plusieurs autres substances présentent la même apparence. Le lycopode qui a été employé comme poudre légère par OErsted, produit très-bien cet effet. Ces mouvemens du lycopode sont tout-à-fait distincts de ceux qu'éprouve la même substance quand elle recouvre des plaques ou des baguettes sur lesquelles on excite des vibrations longitudinales.

(4) En août 1827, M. Savart a lu un Mémoire à l'Académie royale des Sciences (1), dans lequel il a établi des conclusions importantes touchant la subdivision des corps sonores vibrans d'après les formes ainsi affectées par des poudres légères. L'arrangement du sable en lignes dans les expériences de Chladni, montre une division de la plaque sonore en parties, qui font chacune des vibrations isochrones, et produisent le même ton. C'est là le mode principal de division. La poudre fine qui peut s'arrêter aux places où le sable reste, et aussi s'accumuler à d'autres places, trace une figure plus compliquée que le sable seul, mais qui est tellement liée avec la première que, comme M. Savart l'établissait, « la première étant donnée, on peut deviner l'autre avec certitude; d'où il résulte que chaque fois qu'un corps émet des sons, non seulement il est le siége de plusieurs modes de divisions superposées, mais qu'entre tous ces modes, il y en a toujours deux qui sont établis plus distinctement que tous les autres. Mon objet, dans ce Mémoire, est de mettre ce fait hors de doute, et d'étudier les lois auxquelles ils paraissent assujétis. »

---

(1) *Annales de Chimie*, t. XXXVI, p. 187.

(5) M. Savart établit ensuite un mode secondaire de division pour les plaques circulaires, rectangulaires, triangulaires et autres, et pour les verges, les anneaux et les membranes. Ce mode secondaire est indiqué par les figures formées par le lycopode ou quelque autre poudre légère; et autant que je puis l'apercevoir, son existence est supposée, ou plutôt prouvée indépendamment de ces formes. De là vient une partie de l'importance que j'attache au présent Mémoire. Un mode secondaire de division, assez subordonné au principal pour lui être toujours superposé, doit avoir, dans les raisonnemens, une grande influence sur d'autres points de la théorie des plaques vibrantes; il est donc important d'en prouver l'existence. Mais cette existence étant admise et appuyée d'une autorité aussi grande que celle de Savart, prouver sa non-existence, en la supposant sans fondement, est d'une égale importance.

(6) Les apparences essentielles, telles que je les ai observées, sont les suivantes : Qu'on prenne la plaque mentionnée (2), qui peut avoir trois ou quatre pouces en carré, et qu'elle soit tenue dans une position horizontale par des pinces d'une forme convenable, et terminées à la partie touchant le verre par des morceaux de liége; qu'on répande de la poudre de lycopode sur la plaque, et qu'on traîne un archet de haut en bas sur le milieu d'un des bords, de manière à produire un ton bien plein; aussitôt la poudre, sur les quatre parties de la plaque, sera agitée vers les quatre bords, tandis que celle vers les deux diagonales restera presque tout-à-fait en repos. En répétant plusieurs fois le coup d'archet, un peu de la poudre ténue, surtout celle en petites masses,

se rassemble sur les diagonales, montrant à la fois une des figures que Chladni a découvertes, et le mode principal de division de la plaque. La plus grande partie de la poudre qui reste sur la plaque se rassemble pourtant en quatre tas (*parcels*), placés chacun près de chaque bord de la plaque, et évidemment vers l'endroit de la plus grande agitation. Pendant que la plaque vibre fortement, et conséquemment résonne, ces tas forment chacun un nuage un peu diffus doué d'un mouvement intestin rapide; mais lorsque la vibration s'affaiblit, ces nuages diminuent d'abord de volume, et se déposent ensuite en quatre groupes dont chacun est composé d'un, deux (ou plus) amas hémisphériques (53) qui sont dans une condition extraordinaire, car la poudre de chaque amas (1) continue à s'élever au centre et à se verser de tous côtés sur la plaque où elle rentre dans la masse pour recommencer à remonter vers le centre, jusqu'à ce que la plaque ait à peu près cessé de vibrer. Si l'on fait vibrer fortement la plaque, ces amas se rompent immédiatement, sont lancés dans l'air, et forment des nuages qui se déposent comme avant. Mais si l'on fait vibrer la plaque moins fortement par une application plus modérée de l'archet, les petits amas hémisphériques sont mis en commotion sans être sensiblement séparés de la plaque, et souvent voyagent lentement vers les lignes de repos. Lorsqu'un ou plusieurs de ces amas ont quitté la place au-dessus de laquelle les nuages sont toujours for-

---

(1) M. Faraday donne à ces amas ainsi en mouvement le nom de *involving heaps*, que nous traduisons par *amas circulatoires*. (Tr.)

més, et que l'on donne un puissant coup d'archet suffisant pour élever les nuages, on voit que ces amas diminuent rapidement, que les particules dont ils sont composés se dirigent en un courant au-dessus de la plaque vers le nuage qui se forme, et qui, finalement, se dépose, comme avant, en quatre groupes. Ces effets peuvent être répétés tant qu'on veut, et il est évident que les quatre parties dans lesquelles la plaque peut être considérée comme divisée par les lignes diagonales, sont les répétitions d'un même effet.

(7) La forme des petits amas et le mouvement circulatoire qu'ils acquièrent, ne sont pas les parties du phénomène que nous considérerons pour le moment; ils dépendent de l'adhésion des particules entre elles et avec la plaque, combinée avec l'action de l'air ou du milieu environnant, et nous en parlerons plus tard (53). Le point en question est d'examiner pourquoi des particules déliées ne restent pas simplement aux centres d'oscillation, ou places de la plus grande agitation, mais sont chassées loin d'eux, et avec d'autant plus de force que les vibrations sont plus puissantes.

(8) Que la substance agitée soit réduite en poudre très-fine ou très-légère, me paraît être la seule condition nécessaire pour le succès. Des ratissures fines d'une plume ordinaire, longues d'un huitième de pouce, ou plus, montreront cet effet. De la silice chimiquement pure et divisée en parties ténues, rivalise avec le lycopode pour la beauté de ses arrangemens sur les parties vibrantes de la plaque, quoique la même substance en sable ou en parties pesantes se dirige vers les lignes de repos. Le peroxide d'étain, le minium, le vermillon, le sulfate

de baryte, et d'autres poudres pesantes suffisamment atténuées, se rassemblent aussi vers les parties vibrantes. Par là il est évident que la réunion d'une poudre au centre d'agitation est indépendante de la nature de cette poudre, pourvu qu'elle soit sèche et ténue.

(9) La cause de ces effets me parut dès l'abord dépendre du milieu dans lequel la plaque vibrante et la poudre étaient placées, et toutes les expériences que j'ai faites, ainsi que celles qui sont décrites dans le Mémoire de M. Savart, confirment fortement cette vue ou sont d'accord avec elle. Lorsque l'on fait vibrer une plaque (2), il s'établit des courans dans l'air (24) qui repose sur la surface de la plaque ; ces courans vont des lignes de repos vers les centres ou lignes de vibration, c'est-à-dire vers les parties des plaques où les excursions ont le plus d'amplitude, et alors, s'étendant hors de la plaque à une plus ou moins grande distance, ils reviennent vers les lignes de repos. La rapidité de ces courans, la distance à laquelle ils s'élèvent de la plaque, soit au centre même de l'oscillation, soit à toute autre partie ; le mélange de l'air qui va avec celui qui revient, leur pouvoir d'apporter des particules légères ou pesantes, avec plus ou moins de rapidité et de force, dépendent de l'intensité ou de l'amplitude des vibrations ; le milieu dans lequel la plaque vibrante est placée, le voisinage du centre de vibration de la limite ou bord de la plaque, et d'autres circonstances qu'une simple expérience ou deux feront apercevoir immédiatement, doivent exercer beaucoup d'influence sur le phénomène.

(10) Les courans sont si forts et puissans, que lorsque les vibrations sont énergiques, la plaque peut être in-

clinée de 5°, 6° ou 8° à l'horizon sans que les nuages qui se rassemblent quittent leur place. A mesure que les vibrations diminuent de force, les petits amas formés aux dépens du nuage descendent le long de la pente ; mais en renforçant les vibrations, ils se dispersent, les particules montent sur le plan incliné et repassent au nuage. Cet effet a lieu lors même qu'il ne pourrait rester ni sable ni limaille sur les lignes tranquilles ou nodales. Rien ne peut rester sur la plaque, excepté les particules assez fines pour être gouvernées par les courans qui (s'ils existent) doivent exister dans quelque position que ce soit de la plaque.

(11) M. Savart semble admettre que la raison pour laquelle la poudre se rassemble aux centres d'oscillation est « que l'amplitude des oscillations étant très-grande, le milieu de chacun de ces centres (de vibration) est la seule place où la plaque reste presque plane et horizontale, et où conséquemment la poudre peut se réunir, tandis que la surface étant inclinée à droite ou à gauche de ce point, les parcelles de poudre ne peuvent s'y arrêter. » Mais l'inclinaison donnée ainsi à la plaque était très-souvent celle que quelque partie acquiert par la vibration dans une position horizontale, et conséquemment elle prouve que l'horizontalité de quelque partie de la plaque n'est pas ce qui cause la réunion de la poudre sur cette partie, quoiqu'elle soit favorable à son repos une fois qu'elle y est rassemblée.

(12) Guidé par l'idée de ce qui devait arriver, en supposant que la raison qu'on vient de donner était la vraie, je fis parmi beaucoup d'autres expériences les suivantes. Un morceau de carte d'environ un pouce de longueur et

d'un quart de largeur fut fixé par un ciment un peu mou sur la surface de la plaque près d'un de ses bords ; la plaque fut tenue par le milieu comme avant ; du lycopode ou de la silice très-fine fut répandue dessus, et le coup d'archet fut donné au milieu d'un autre bord. La poudre avança immédiatement tout près de la carte et le nuage se tint beaucoup plus près du bord qu'avant. La figure 1 représente l'arrangement, les lignes diagonales étant celles que le sable aurait formées ; le trait au sommet *a* représente la place de la carte et le signe × à droite, la place où le coup d'archet fut donné. Si l'on applique une seconde carte comme en *b*, la poudre semble indifférente à son égard, ou à peu près, et finalement se rassemble comme dans la première figure : *c* représente la place du nuage lorsqu'il n'y a pas de carte.

(13) On fixa alors sur le verre des morceaux de carte des trois formes angulaires représentées par la figure 2. En faisant vibrer la plaque, la poudre fine se rendit toujours dans l'angle, malgré la différence de sa position dans les trois expériences, mais parfaitement d'accord avec l'idée de courans interceptés plus ou moins par la carte. Ayant fixé deux morceaux de carte sur la plaque, comme en *a* dans la figure 3, la poudre s'avança dans l'angle, mais non au bord du verre, en restant éloignée environ de $\frac{1}{8}$ de pouce ; mais en fermant cette ouverture comme en *b*, la poudre s'avança tout-à-fait dans l'encoignure.

(14) En fixant deux morceaux de carte sur la plaque, comme en *c* (figure 3), la poudre comprise entre eux se rassembla dans le milieu à peu près comme s'il n'y eût

pas eu de carte ; mais celle en dehors des cartes s'entassa contre elles, pouvant s'avancer jusqu'au milieu, mais pas plus loin.

(15) Dans toutes ces expériences le son était très-peu abaissé, la forme de la croix n'était pas changée, et les poudres légères se rassemblèrent sur les trois autres portions de la plaque exactement comme si aucun mur de carte n'eût été élevé sur la quatrième ; de sorte qu'il n'y avait pas de raison de supposer que le mode de vibration de la plaque fût altéré ; mais les poudres paraissaient avoir été poussées en avant par des courans qui pouvaient être arrêtés ou dirigés à volonté par le moyen des cartes.

(16) Un morceau de feuille d'or étant placé sur la plaque de manière à ne pas dépasser le bord (fig. 4), le courant d'air vers le centre de la vibration se laissait très-bien apercevoir ; car, par sa force, l'air se glisse sous la feuille d'or de tous côtés, et la soulève en lui donnant la forme d'une ampoule. Cette partie soulevée de la feuille d'or, correspondait au centre de la place qu'occupait le nuage lorsque l'on se servait de poudre légère, et était fréquemment à un sixième ou à un douzième de pouce du verre. Le lycopode, ou quelque autre poudre fine, répandu sur les bords de la feuille d'or, était entraîné au-dessous par l'air entrant et s'y accumulait.

(17) En plaçant de la silice sur le bord d'une autre plaque de verre, sur un livre ou sur un morceau de bois, et en approchant autant que possible le bord de la plaque vibrante du bord de la première (fig. 5), une partie de la silice était toujours poussée vers la plaque vibrante, et se rassemblait à la place ordinaire ; comme

si au milieu de l'agitation de l'air, près des deux bords, il eût existé encore un courant vers le centre de la vibration, partant de corps ne vibrant pas eux-mêmes.

(18) Si l'on fait vibrer une longue plaque de verre soutenue par des chevalets ou supports aux deux lignes nodales (fig. 6), le lycopode se rassemble en trois portions; celle entre les lignes nodales ne se forme pas tout d'un coup en une ligne également distante des lignes nodales et qui leur serait parallèle, mais elle avance des bords de la plaque vers le milieu par des chemins un peu courbes et obliques par rapport aux bords près des lignes nodales, et qui sont presque perpendiculaires à ces bords partout ailleurs; la poudre forme graduellement une ligne le long du milieu de la plaque, et ce n'est qu'en continuant l'expérience pendant quelque temps qu'elle se rassemble en un tas ou nuage également distant des lignes nodales. Mais en élevant des murs de carte sur la plaque, comme dans la figure 7, la course de la poudre entre les cartes leur est directement parallèle, ainsi qu'aux bords, au lieu de leur être perpendiculaire, en se dirigeant aussi vers le centre d'oscillation. Pour prouver que ce n'était pas comme poids que la carte agissait, mais bien comme obstacle aux courans d'air formés, on ne la changea pas de place, mais on la plia à plat extérieurement, et alors la poudre fine parcourut la plaque comme lorsque les cartes n'y étaient pas. En relevant les cartes, le premier effet se reproduisit.

(19) Le lycopode répandu sur les extrémités d'une telle plaque, s'arrange sur des places également distantes des côtés et près des extrémités, comme en *a*, figure 8 ; mais en fixant un morceau de papier au bord,

de manière à former en *b* un mur d'environ un quart ou un tiers de pouce de hauteur, la poudre se meut immédiatement vers lui et conserve cette nouvelle place. Sur une plaque beaucoup plus étroite, arrangée de la même manière, on peut faire passer la poudre soit vers un des bords, soit au milieu, d'après la position que l'on donne aux obstacles de papier interceptant les courans d'air.

(20) Des plaques d'étain, longues de quatre ou cinq pouces et larges d'un ou deux, fixées fermement par un bout dans une position horizontale et mises en vibration par l'application des doigts, montrent très-bien le mouvement de l'air et des poudres légères. Les vibrations sont d'une étendue comparativement énorme, et les apparences sont conséquemment plus instructives.

(21) Si l'on fait vibrer un diapason tenu horizontalement, la large surface d'une des branches en haut, et que l'on répande dessus un peu de lycopode, la collection de la poudre en un nuage le long du milieu, et la formation des amas circulatoires, aussi sur une ligne le long du milieu de la barre d'acier vibrante, se présentent d'une manière agréable ; mais si l'on attache avec de la cire un morceau de papier sur le côté du limbe, de manière à former un rempart se projetant au-dessus, comme dans les premières expériences (19), alors la poudre se pressera contre le papier ; et si des morceaux de papier sont attachés à différentes parties de la même branche, la poudre ira en même temps vers ces différentes parties.

(22) Les effets dont il s'agit sont parfaitement bien montrés et éclaircis par des membranes. Un morceau de parchemin fut étendu et fixement attaché encore hu-

mide sur l'ouverture d'un entonnoir de cinq à six pouces de diamètre; un petit trou fut fait dans le milieu et on y passa un crin de cheval avec un nœud à l'extrémité pour le retenir. En fixant l'entonnoir dans une position droite et en appliquant ensuite un peu de résine pulvérisée aux pouces et aux index, et les faisant glisser en haut le long du crin, la membrane se met en vibration avec plus ou moins de force à volonté. En supportant l'entonnoir par un anneau, passant le crin dans la direction opposée à travers le trou dans la membrane, et faisant glisser les doigts par en bas, la direction dans laquelle la force sera appliquée pourra varier suivant les circonstances.

(23) En répandant du lycopode ou des poudres légères sur cette surface, on peut observer très-commodément la rapidité avec laquelle ces poudres courent au centre, la formation du nuage en cet endroit, les amas circulatoires, et beaucoup d'autres circonstances.

(24) Les courans que j'ai considérés comme existant sur la surface de la plaque, des membranes, etc., et dirigés des parties tranquilles vers les centres ou lignes de vibration (9), dépendent nécessairement de l'action mécanique de cette surface sur l'air. Comme quelque partie particulière de cette surface se meut en haut dans la course de sa vibration, elle pousse en avant l'air et lui communique un certain degré de force, perpendiculaire, ou à peu près, à la surface vibrante. Lorsqu'elle retourne dans la course de sa vibration, elle s'éloigne de l'air ainsi projeté, et le dernier conséquemment tend à retourner dans le vide partiel ainsi formé. Mais comme de deux portions d'air voisines, celle qui était

le plus près du centre d'oscillation avait reçu une force de projection plus grande que l'autre, parce que la partie de la plaque qui la pressait était mue avec une plus grande vitesse, et à travers un plus grand espace, elle se trouve ainsi dans une condition plus défavorable pour son retour immédiat, et l'autre, c'est-à-dire la portion voisine située vers les lignes de repos, se jette à la place. Cet effet est favorisé encore davantage, en ce que la portion d'air ainsi déplacée est poussée au même moment par des causes semblables vers la place laissée vacante par l'air encore plus près du centre d'oscillation; de sorte que chaque fois que la plaque s'éloigne de l'air, celui qui est immédiatement au-dessus d'elle s'avance des parties tranquilles vers les parties vibrantes.

(25) Il est évident que ce courant est éminemment favorable à la translation des poudres légères vers le centre de vibration. Tandis que l'air est poussé en avant, la marche de la plaque contre les particules les retient serrées; mais lorsque la plaque rebrousse et que le courant existe, les particules ne sont plus supportées que par l'air et sont libres de se mouvoir avec lui.

(26) L'air qui est ainsi jeté en avant vers le centre de l'oscillation, doit tendre par les forces qui interviennent à retourner vers les lignes tranquilles, formant un courant dans la direction opposée au premier et se mêlant plus ou moins avec lui. J'ai essayé de différentes manières de rendre visible l'étendue de ce système de courans. Dans l'expérience que j'ai rapportée déjà d'une feuille d'or placée sur le centre d'oscillation (16), le courant ascensionnel, à la partie la plus puissante, était

capable d'enlever la feuille d'environ un dixième de pouce au-dessus de la plaque. Plus les sons avec la même plaque ou membrane sont hauts, c'est-à-dire plus le nombre des vibrations est grand, moins les séries de courans doivent être étendues; plus les vibrations sont lentes, ou plus l'excursion des parties est étendue par suite de l'accroissement de la force appliquée, plus les dérangemens sont grands. Avec des plaques de verre (2, 12), le nuage est d'autant plus épais et plus large que les vibrations sont plus fortes; mais on obtient des effets bien plus manifestes sur la membrane tendue (22), où l'on voit fréquemment le nuage s'élever dans le milieu et se porter vers les côtés.

(27) En faisant vibrer la membrane tendue sur l'entonnoir (22) par le moyen du crin tiré vers le bas, et en approchant du centre de vibration un large tube de verre, tel qu'un verre cylindrique de lampe, on ne pouvait apercevoir aucune marque évidente d'un courant général dirigé à travers le verre; mais néanmoins on obtenait des preuves les plus frappantes de l'influence de ce verre sur les courans moteurs par les effets sur la poudre légère, car elle coulait plus rapidement sous le bord et tendait à se rassembler vers l'axe du tube; elle pouvait même être un peu détournée de sa course vers le centre d'oscillation. Un morceau de papier perpendiculaire, ayant son bord parallèle à la membrane, ne produisit pas le même effet; mais aussitôt qu'il fut roulé en tube, il le produisit. Lorsque la cheminée de verre fut suspendue très-soigneusement, et à une petite distance de la membrane, la poudre se rassembla souvent vers le bord et y tourbillonna; une action compliquée entre les courans

et l'espace au-dessous de l'épaisseur du verre avait lieu alors, mais elle tendait encore à montrer l'influence de l'air dans l'arrangement et la disposition des poudres.

(28) Une feuille de papier à dessin fut attachée fixement sur un châssis de manière à former une surface tendue élastique d'environ trois pieds sur deux. En la plaçant dans une position horizontale, répandant dessus une cuillerée de lycopode et la frappant vivement dessous avec les doigts, on peut obtenir sur une grande échelle les phénomènes de réunion au centre de vibration et d'amas en mouvement. Lorsque le lycopode était répandu uniformément sur la surface, et qu'une partie quelconque du papier était frappée légèrement avec la main, le lycopode, n'importe en quelle place, pouvait être rassemblé simplement en tenant le verre de lampe au-dessus. Il n'est pas nécessaire d'entrer dans le détail des différentes actions qui se combinent pour produire ces effets; il est de toute évidence, par le mode d'après lequel ils peuvent être variés, qu'ils dépendent de courans d'air.

(29) Une série très-intéressante d'effets se présenta lorsque l'on fit vibrer sous les plaques le parchemin tendu sur l'entonnoir (22); le crin de cheval fut dirigé en bas, et la membrane, après avoir été aspergée de poudre légère, fut couverte par une plaque de verre appuyée sur le bord de l'entonnoir. En faisant vibrer la membrane, la poudre se rassembla avec beaucoup plus de rapidité que sans la plaque; et au lieu de former les amas mobiles demi-globulaires, elle donna des arrangemens linéaires tous concentriques au centre de vibration. Lorsque les vibrations étaient fortes, ceux-ci

prenaient un mouvement de rotation et roulaient vers le centre à la partie en contact avec la membrane, et de là vers la partie le plus près du verre; montrant ainsi de la manière la plus claire les doubles courans enfermés entre le verre et la membrane; l'effet était aussi très-évident avec le carbonate de magnésie.

(30) Quelquefois, lorsque la plaque était tenue en bas très-fixement, et que les vibrations étaient rares et grandes, la poudre était toute soufflée vers les bords; car alors l'arrangement entier agissait comme un soufflet; et comme l'air entrant marchait avec beaucoup moins de vitesse que l'air chassé, et que les forces des courans sont comme les carrés de leur vitesse, l'air sortant entraînait la poudre avec plus de force que l'air entrant, et finalement la jetait dehors.

(31) Une mince plaque de mica posée librement sur la membrane vibrante, montra parfaitement bien les lignes concentriques tournoyantes.

(32) Il résulte de ces expériences sur des plaques et surfaces vibrant dans l'air, que les formes qu'affectent les poudres légères, par leur tendance vers les endroits de plus grande vibration, dépendent, non d'un mode secondaire de division ou de quelque action particulière et immédiate de la plaque, mais des courans d'air nécessairement formés sur la surface, en conséquence de l'action extra-mécanique d'une partie au-delà d'une autre. Sous ce point de vue, la nature du milieu dans lequel ces courans sont formés doit avoir beaucoup d'influence sur le phénomène; car la seule raison pour laquelle la silice, comme sable, passe vers les lignes de repos, tandis que la même silice en poudre fine s'en éloigne, est que

sous la première forme ses particules sont jetées assez haut par les vibrations pour être au-dessus des courans, et que si elles n'étaient pas ainsi jetées au-delà de la limite de leur action, elles seraient trop pesantes pour être gouvernées par eux; tandis que sous la seconde forme elles ne sont pas projetées hors du courant le plus bas, excepté près du lieu principal d'oscillation, et elles sont assez légères pour être entraînées par lui, quelle que soit la direction qu'il prenne.

(33) Le phénomène ne doit donc pas avoir lieu dans un récipient vide comme dans l'air; car la force des courans y étant excessivement affaiblie, les poudres légères devraient s'y comporter comme des grains plus pesans dans l'air. De même, dans les milieux plus denses que l'air, dans l'eau par exemple, il y aurait toute raison d'attendre que les poudres pesantes, comme le sable et la limaille, se comporteraient comme les poudres légères dans l'air, et seraient emportées des lignes nodales vers les parties vibrantes.

(34) Les expériences dans le récipient de la machine pneumatique ont été faites de deux manières. Une plaque ronde de verre a été supportée sur une table par quatre pieds de liége étroits, et on a tenu perpendiculairement sur le milieu de la plaque une baguette mince de verre avec des bouts arrondis. En passant les doigts humides le long de cette baguette, la plaque a été mise en vibration, et l'on a ajusté les supports de liége sur la ligne nodale circulaire formée par ce mode de vibration: lorsque leur place a été ainsi déterminée, on les a fixés en permanence. La plaque fut alors transportée sous le récipient de la machine pneumatique, et l'on fit

passer à travers des colliers, dans la partie supérieure du récipient, le tube de verre par lequel elle devait être mise en vibration; l'entrée de l'air dans cet endroit fut empêchée par du mastic. Lorsqu'on eut répandu de la silice fine sur la plaque et que celle-ci eut été mise en vibration par les doigts mouillés appliqués sur le tube, le récipient n'étant pas épuisé, la poudre fine s'éloigna de la ligne nodale, se rassemblant en partie au centre et en partie en un cercle entre la ligne nodale et le bord. Ces deux positions étaient des endroits de vibration et se montraient telles par l'agitation de la poudre. En répandant de nouveau de la silice fine sur la plaque, en épuisant le récipient de manière que l'éprouvette en dehors indiquât vingt-huit pouces et en faisant vibrer la plaque, la silice alla du milieu vers la ligne nodale ou place de repos, se comportant exactement comme le sable dans l'air. Elle ne se mouvait pas vers les bords de la plaque, et comme l'appareil était incommode et qu'il se rompit pendant l'expérience, on adopta à la place l'arrangement suivant.

(35) L'ouverture d'un entonnoir fut couverte (22) d'un morceau de parchemin mince bien tendu et fixé sur un support, la membrane étant horizontale ; le crin fut passé librement à travers un trou pratiqué dans un bouchon de liége fixé sur un tube de métal dans le haut du récipient. Le tube au-dessus du bouchon fut rempli de pommade à la profondeur d'un demi-pouce, et un autre bouchon percé fut mis au-dessus ; on forma une coupe au haut du second bouchon et on la remplit d'eau. De cette manière le crin passait d'abord à travers la pommade et ensuite à travers l'eau, et en donnant une

petite pression et un mouvement de rotation au bouchon supérieur, pendant que le crin servait à mettre la membrane en vibration, il était aisé de garder la pommade en bas parfaitement en contact avec le crin, et même de la faire exsuder en haut dans l'eau. Ainsi il n'était pas possible que l'air entrât dans l'appareil par le cheveu ou le long de sa surface, et on s'assura de la fermeture exacte de toutes les autres parties de l'appareil. Une petite feuille de papier fut placée dans le récipient sous le bouchon pour recevoir les portions de pommade que la pression aurait pu y faire passer, et l'empècher de tomber sur la membrane.

(36) Cet arrangement réussit; lorsque le récipient était plein d'air, le lycopode se rassemblait au centre de la membrane avec beaucoup de facilité et de promptitude, montrant le nuage, les courans et les amas annulaires. En épuisant le récipient jusqu'à ce que le mercure se fût élevé à 28 pouces dans l'éprouvette, le lycopode, au lieu de se rassembler au centre, traversa la membrane pour se rendre vers un côté qui était un peu plus bas que l'autre. Il passa par le milieu tout comme sur toute autre partie; et lorsque la force de la vibration fut beaucoup augmentée, quoique la poudre fût plus agitée au milieu que partout ailleurs, elle ne s'y rassembla pas, mais alla vers les bords des parties tranquilles. En laissant rentrer l'air jusqu'à ce que le mercure se tînt à 26 pouces, et en répétant les expériences, l'effet fut à peu près le même. Lorsque les vibrations étaient très-fortes, il y avait de faibles apparences d'un nuage composé des particules les plus fines se rassemblant au centre de vibration; mais il ne se manifesta aucune accumulation sensible de poudre; à 24

pouces de l'éprouvette barométrique, l'accumulation commença à paraître, et l'on remarquait un effet sensible, quoique très-léger, du retour de la poudre des bords. A 22 pouces, ces effets étaient plus forts; et à 20, les courans d'air dans l'intérieur du récipient avaient assez de force pour déterminer la réunion de la partie principale du lycopode au centre de vibration; néanmoins, en rétablissant l'épuisement à 28 pouces, tous les effets furent reproduits comme en premier lieu, et le lycopode s'avança encore vers les parties plus basses ou tranquilles de la membrane. Ces effets alternatifs furent obtenus plusieurs fois successivement avant que l'appareil ne fût démonté.

(37) Avec cette manière d'opérer on obtint des preuves frappantes de l'existence d'un courant ascendant au milieu de la membrane, lorsqu'elle vibrait dans l'air (24), une partie du système des courans (26) devint manifeste. La poudre ayant été rassemblée à dessein au milieu par les vibrations, lorsque le récipient était plein d'air, on observa dans ce cas la hauteur à laquelle elle était portée par les vibrations; ensuite le récipient étant épuisé, la hauteur à laquelle la poudre fut jetée par de semblables vibrations fut observée de nouveau. Dans le dernier cas, les effets ne furent pas aussi grands que dans le premier, la hauteur n'étant pas les deux tiers et à peine la moitié de la première. Si la poudre avait été lancée par une simple impulsion, elle se serait élevée beaucoup plus haut dans le vide que dans l'air; mais le contraire eut lieu, et la cause en paraît être que dans l'air le courant avait assez de force pour emporter les particules à une hauteur bien plus

considérable que ne l'eût pu faire une simple impulsion qu'elles auraient reçue de la membrane vibrante.

(38) On choisit l'eau pour les expériences dans un milieu plus dense que l'air. Une plaque circulaire de verre supportée par quatre pieds, dans une position horizontale, fut entourée de deux ou trois pouces d'eau et mise en vibration en appliquant une baguette de verre perpendiculaire au milieu, comme dans la première expérience dans le vide (34). Les pieds furent changés jusqu'à ce que l'arrangement donnât un son clair et que de la limaille de cuivre humide répandue sur la plaque formât des lignes ou figures régulières. Ces lignes n'étaient pourtant pas des lignes de repos, comme elles l'eussent été dans l'air, mais elles étaient les places de plus grande vibration; comme cela était évident d'après leur distance de cette ligne nodale déterminée et indiquée par le contact des pieds, et aussi d'après la violente agitation de la limaille. En effet, la limaille s'avança des parties tranquilles vers les parties agitées, où elle se rassembla, formant non-seulement le nuage de particules au-dessus des places de la vibration la plus intense, mais se déposant aussi, lorsque les vibrations étaient plus faibles, en mêmes groupes circulatoires, et imitant sous tous les rapports l'action des poudres légères dans l'air. Le sable fut affecté exactement de la même manière, et même des grains de platine pouvaient se rassembler par les courans formés dans un milieu aussi dense que l'eau.

(39) Les expériences furent ensuite faites sous l'eau avec les membranes tendues sur des entonnoirs (22) et mises en vibration par des crins tirés entre les doigts.

L'espace au-dessous de la membrane pouvait être conservé rempli d'air, tandis que la surface supérieure était couverte de deux ou trois pouces d'eau; ou bien l'espace au-dessous pouvait aussi être rempli d'eau, et la force appliquée à la membrane par le crin pouvait l'être en haut ou en bas, à volonté. Dans toutes ces expériences, on pouvait faire passer avec la plus grande facilité le sable ou la limaille vers la partie qui vibrait le plus puissamment, soit qu'il y eût un seul maximum au centre, ou, d'autres encore sur des lignes circulaires, suivant le mode de vibration de la membrane. Le bord de l'entonnoir était toujours une ligne de repos; mais il se formait aussi des lignes nodales circulaires qui étaient indiquées, non par l'accumulation de la limaille sur ces lignes, mais par l'état tranquille de celle qui y était portée, et aussi parce que ces lignes se trouvaient entre ces parties où la limaille, par son accumulation et sa violente agitation, indiquait les parties qui vibraient le plus fortement.

(40) Lors même que le parchemin était relâché par l'humidité et que, par la traction du crin en haut, la partie centrale de la membrane fut élevée d'un huitième de pouce et plus au-dessus du bord, le cercle n'ayant pas quatre pouces de diamètre, la limaille s'y rassemblait encore.

(41) Lorsqu'au lieu de parchemin, on se servait de linge ordinaire, qui, étant mouillé, était plutôt plus serré que distendu, les mêmes effets étaient obtenus.

(42) Les raisonnemens adoptés ainsi que les effets décrits devaient faire conjecturer que, si la plaque vibrant dans l'air était couverte d'une couche de liquide au lieu de sable ou de lycopode, le liquide abandonnerait les

parties tranquilles pour se porter vers les parties vibrantes et s'y accumuler. Une plaque carrée fut donc couverte d'eau et mise en vibration, comme dans les premières expériences (2, 6). Mais on échoua dans tous les essais qu'on fit pour déterminer si l'accumulation avait lieu aux maxima d'oscillation, soit par l'observation directe, soit par la réflexion à la surface de figures en lignes droites, soit en regardant comme à travers une lentille, de petites marques ou d'autres objets.

(43) Mais comme, lorsque la plaque était fortement agitée, les crispations particulières et bien connues qui se forment sur l'eau aux centres de vibration se présentaient et empêchaient de rien décider quant à l'accumulation, ce n'était que lorsqu'elles n'existaient pas et que la vibration était faible, et par conséquent l'accumulation légère, que l'on pouvait attendre un résultat satisfaisant. Mais alors même qu'on n'apercevait aucune apparence, on pouvait conclure que la force de la gravité combinée avec la mobilité du fluide était suffisante pour rétablir la condition uniforme de la couche d'eau aussitôt après que le coup d'archet avait cessé et avant que l'œil eût le temps d'observer la convexité attendue.

(44) Pour écarter en partie l'effet de la gravité, ou plutôt pour le faire concourir, au lieu d'opposer la convexité, on mouilla la surface de dessous en place de celle de dessus, et en inclinant un peu la plaque, on fit pendre l'eau en gouttes en *a*, ou *b*, ou *c* (fig. 9), à volonté. En appliquant le coup d'archet en ×, et faisant vibrer la plaque, les gouttes disparurent instantanément, l'eau s'étant rassemblée et répandue latéralement sur les par-

ties de la plaque d'où elle avait coulé. En arrêtant la vibration, l'eau s'accumula de nouveau en gouttes pendantes, qui disparurent encore instantanément lorsque l'on fit vibrer la plaque, la force de gravité étant entièrement surmontée par les forces supérieures excitées par les plaques vibrantes. On n'obtint encore aucune évidence visible de convexité aux centres de vibration, et l'eau parut plutôt être repoussée des parties vibrantes qu'attirée vers elles.

(45) La viscosité de l'huile fit espérer que l'on pourrait obtenir de meilleurs résultats avec elle qu'avec l'eau. Une plaque ronde tenue horizontalement par le milieu (6, 42) fut couverte d'huile sur la surface supérieure de manière à être inondée, excepté en × (fig. 10), et le coup d'archet fut donné en cet endroit, comme auparavant, pour produire une forte vibration. Il ne se fit aucune crispation dans l'huile; mais elle s'accumula immédiatement en *a*, *b* et *c*, formant là des lentilles fluides rendues évidentes par leur pouvoir amplifiant lorsqu'on regardait un objet au travers. Les accumulations étaient aussi visibles en mettant une feuille de papier blanc dessous, à cause de la couleur de l'huile qui était plus sombre aux accumulations qu'ailleurs. Leur évidence était encore plus frappante lorsqu'on faisait l'expérience au soleil, ou lorsqu'on plaçait une bougie dessous la plaque et un écran du côté opposé pour recevoir les images formées à la distance focale.

(46) Lorsque la vibration de la plaque cessa, l'huile reflua et forma une couche d'une épaisseur uniforme. En renouvelant la vibration, les accumulations se reformèrent et le phénomène de l'accumulation se présenta

avec autant de certitude et de beauté que si l'on se fût servi de poudre de lycopode.

(47) Pour lever tous les doutes sur le passage du liquide des parties tranquilles aux parties agitées, on eut recours à des centres de vibration presque entourés des lignes nodales. Une plaque carrée (fig. 11) étant tenue en *c* et le coup d'archet appliqué en ×, donna avec du sable des lignes nodales semblables à celles de la figure. En remplaçant alors le sable par de l'huile, et produisant le même mode de vibration qu'avant, l'huile s'accumula en *a* et en *b*, formant deux amas ou lentilles comme dans la première expérience (45).

(48) L'expérience qu'on avait faite avec de l'eau sur la surface de dessous (44) fut alors répétée avec de l'huile en se servant de la plaque ronde (45). La goutte pendante d'huile s'éleva comme l'eau l'avait fait auparavant; mais la diffusion latérale fut bientôt limitée, car il se forma des lentilles aux centres de vibration précisément de la même manière que lorsque l'huile était sur la surface supérieure, et autant qu'un examen général put le faire reconnaître, elles avaient la même forme et le même pouvoir amplifiant. En arrêtant la vibration, l'huile se rassembla en gouttes pendantes; et en la renouvelant, l'huile se disposa encore en accumulations semblables à des lentilles.

(49) On produisit avec du blanc d'œuf la même accumulation aux centres de vibration.

(50) Par là il est évident que lorsqu'une surface vibrant normalement est couverte d'une couche de liquide, ce liquide passe des parties tranquilles aux parties vibrantes, et y produit une accumulation; et que cette

accumulation est limitée de telle sorte que si on l'augmentait à dessein par la gravité ou par d'autres moyens, elle diminuerait promptement par les vibrations jusqu'à ce que l'épaisseur du liquide en un endroit quelconque eût un certain rapport constant avec son mouvement dans cet endroit et avec sa profondeur partout ailleurs.

(51) D'après les preuves accumulées que ces expériences fournissent, je pense qu'il ne doit plus rester de doute sur la cause de la réunion des poudres fines aux centres ou lignes de vibration des plaques, membranes, etc., dans des circonstances ordinaires; et qu'il n'est pas nécessaire de prendre en considération aucun mode secondaire de division. Je me suis attaché à rendre la chose évidente par des expériences multipliées, parce que j'ai pensé, d'un côté, qu'on ne pouvait mettre en doute l'autorité de Savart par de légères raisons, et, de l'autre, que, si par hasard elle était injustement attaquée, le poids de l'évidence fût tel qu'il établît pleinement la vérité et empêchât les autres de répéter la même erreur.

(52) Il doit être évident que les phénomènes de collection aux centres ou lignes de la plus grande vibration se montrent dans leur forme la plus pure aux places qui sont entourées de lignes nodales; et que lorsque le centre ou place de la vibration est à un bord ou près de lui, les effets doivent être beaucoup modifiés par la manière dont l'air y est agité. C'est cette influence qui dans des plaques carrées (6, 12) et d'autres arrangemens, empêche les nuages de se former tout au bord du verre. Ils peuvent être bien démontrés en faisant vibrer les plaques d'étain sous l'eau sur un fond blanc et en ré-

pandant sur différentes parties des plaques de la limaille ou du sable d'une couleur foncée.

Sur l'arrangement particulier et sur les mouvemens des amas formés par les particules sur les surfaces vibrantes.

(53) La manière particulière dont une poudre fine s'accumule sur une surface vibrante en petits amas, soit hémisphériques, soit simplement arrondis, et de dimensions plus ou moins grandes, a déjà été décrite (6, 28), de même que le mouvement singulier qu'ils possèdent tant que la plaque continue à vibrer. Ces amas se forment sur une partie quelconque de la surface qui est en vibration, et non pas seulement sous les nuages produits aux centres de vibration, quoique les particules des nuages se déposent toujours en amas semblables. Ils ont une tendance, comme amas, à s'avancer vers les lignes nodales ou tranquilles; mais ils sont souvent enlevés en poudre par les courans déjà décrits (6). Sur une place de repos ils n'acquièrent pas le mouvement circulatoire. Lorsque deux ou un plus grand nombre sont près de se toucher, ils s'incorporent fréquemment et ne forment plus qu'un amas qui prend vite un contour arrondi. Leur forme la plus parfaite qu'ils prennent finalement est toujours ronde.

(54) Les amas mobiles formés par le lycopode sur du grand papier à dessin tendu (28) sont sur une assez grande échelle pour permettre un examen critique. Ces phénomènes peuvent aussi être montrés par le sable sec sur une semblable membrane, lorsqu'il est en grande

quantité et que les vibrations sont lentes. Lorsque la surface est couverte d'une couche épaisse de sable tamisé, et que l'on frappe le papier avec le doigt, la manière dont le sable se dessine en amas mouvans est très-belle.

(55) Lorsqu'on examine un amas isolé, et on y parvient convenablement en faisant vibrer un diapason dans une position horizontale et laissant tomber dessus du lycopode, on voit que les particules de l'amas s'élèvent au centre, débordent, s'éboulent de tous côtés et disparaissent sur le fond, s'avançant en apparence en dedans; et ces évolutions continuent jusqu'à ce que les vibrations soient devenues très-faibles.

(56) Il est démontré que le milieu dans lequel l'expérience est faite a une grande influence, d'après cette circonstance que les particules pesantes, comme de la limaille, montrent toutes ces particularités lorsqu'elles sont placées sur une surface vibrant dans l'eau (39), les amas étant même plus hauts au centre que ceux d'un diamètre égal formés par des poudres légères dans l'air. Dans l'eau aussi ils se forment indifféremment sur toute partie de la plaque ou membrane dans un état de vibration. Ils ne tendent pas aux lignes tranquilles; mais cela est dû simplement à la grande force des courans formés dans l'eau, comme on l'a déjà décrit (38), et au pouvoir avec lequel ils poussent les obstacles vers la place de plus grande vibration.

(57) Si l'on fait vibrer une plaque de verre soutenue par des supports (6), dont la surface a été couverte d'assez de sable pour cacher la plaque, et d'assez d'eau pour humecter et inonder le sable, celui-ci se rassemblera

en amas qui montreront d'une manière très-frappante le mouvement particulier et caractéristique des particules.

(58) L'agrégation et le mouvement de ces amas dans l'air ou dans d'autres fluides est une conséquence très-simple de l'impulsion mécanique qui leur est communiquée par l'action combinée de la surface vibrante et du milieu environnant. Ainsi, dans l'air, lorsque dans la course d'une vibration, la partie d'une plaque sous un amas s'élève, elle communique à cet amas, mêlé comme il l'est avec l'air, un mouvement de projection plus grand que celui communiqué à l'atmosphère environnante, à cause de la gravité spécifique du premier. En s'éloignant donc de l'amas pendant l'autre moitié de sa vibration, la plaque forme un vide partiel dans lequel l'air qui entoure l'amas entre plus promptement que l'amas lui-même; et en entrant, il entraîne avec lui la poudre au bord inférieur de l'amas. Cette action se répète à chaque vibration, et comme elles se succèdent si rapidement que l'œil ne peut les distinguer, la partie centrale des amas avance continuellement par en haut; la poudre s'accumulant ainsi au-dessus, tandis que la base est diminuée de celle qui est balayée au-dessous, les particules tombent nécessairement, et roulent en bas de tous côtés.

(59) Quoique ce qu'on vient de dire soit relatif à la manière dont l'amas, comme masse, se comporte avec l'air qui l'environne, l'on verra en même temps que la même relation existe entre deux parties quelconques de l'amas à différentes distances du centre; car celle qui est le plus près du centre sera poussée en l'air avec la plus grande force, et l'autre sera dans l'état le plus favorable

pour occuper le vide partiel laissé par la plaque pendant son retour.

(60) Cette manière de voir explique immédiatement toutes les apparences, la forme circulaire, l'incorporation de deux ou plusieurs amas, leur mouvement circulatoire, et leur existence sur quelque partie vibrante de la plaque que ce soit. La manière dont les particules voisines sont absorbées par les amas est aussi évidente; et quant à leur première formation, les plus légères irrégularités dans la poudre ou la surface déterminent un commencement d'effet qui s'accroît immédiatement.

(61) Il est tout-à-fait vrai que si les poudres avaient de la cohésion, cette force seule tendrait à produire le même effet, mais seulement à un très-faible degré. Ceci est suffisamment démontré par les expériences faites dans le récipient vide d'air (36). Lorsque le baromètre de la machine pneumatique était à 28 pouces, celui dans l'air étant à environ 29,2, les amas ou plutôt les parcelles se formaient d'une manière très-belle sur toute la surface de la membrane; mais ils étaient très-plats et étendus comparativement aux amas dans l'air, et le mouvement circulatoire était très-faible. En faisant entrer l'air et en continuant la vibration, les amas s'élevaient en hauteur, se resserraient en diamètre, et se mouvaient plus rapidement. De plus, dans les expériences avec la limaille et le sable dans l'eau, aucune action cohésive ne pouvait aider à produire cet effet; il est entièrement dû à la manière dont les particules sont poussées mécaniquement dans un milieu moins dense qu'elles-mêmes.

(62) La conversion de ces amas arrondis en parcelles linéaires concentriques circulatoires, dans l'expérience

déjà décrite (29, 31), lorsque la membrane était couverte d'une plaque de verre, est une conséquence nécessaire de ces arrangemens, et tend à montrer combien l'action de l'air ou d'un autre milieu a d'influence dans tous les phénomènes décrits dans ce mémoire. On n'a nullement eu recours à des principes incompatibles pour expliquer le concours des forces produisant les deux classes d'effets en question; et quoique par la variation de la force de vibration et d'autres circonstances, on puisse transformer dans de certaines limites un effet dans l'autre, il n'en résulte pour cela aucune anomalie ou contradiction, et il n'y a aucun résultat qui, à ce qu'il me semble, ne puisse être expliqué par les principes admis.

APPENDICE.

Sur la forme et les états affectés par les fluides en contact avec les surfaces élastiques vibrantes.

(63) Lorsque l'on couvre d'une couche d'eau la surface supérieure d'une plaque à laquelle on a imprimé une vibration capable de produire un son (2, 6), l'eau présente ordinairement une belle apparence crispée dans le voisinage des centres de vibration. Cette apparence a été observée par Oersted (1), Wheatstone (2), Weber (3), et probablement par d'autres. Ce phénomène, comme les premiers que j'ai cherché à expliquer, a conduit à une fausse théorie, et soit qu'il n'ait pas été

(1) *Lieber's hist. of natural phenomena for* 1813.
(2) *Annals of Philosophy*, N. S. VI, p. 82.
(3) *Wellenlehre*, p. 414.

compris ou qu'il l'ait été mal, est devenu un obstacle au progrès de la philosophie acoustique.

(64) En complétant les recherches précédentes, je fus amené à croire que les principes que j'avais adoptés expliqueraient ces phénomènes en prenant en considération la cohésion des liquides. Cette attente fut pleinement confirmée par des recherches expérimentales ; mais les résultats furent obtenus trop tard pour être présentés à la Société royale avant la clôture de la session ; et c'est seulement parce que les idées et le sujet lui-même que j'ai à examiner sont liés au mémoire précédent qui a été admis dans les Transactions philosophiques, que j'ai été autorisé, par le président et le conseil, à y joindre le présent mémoire sous la forme d'un appendice.

(65) On produit facilement le phénomène général en question sur une plaque carrée pincée par le milieu, soit par les doigts, soit par des pinces (2, 6), tenue horizontalement et couverte d'assez d'eau sur la surface supérieure pour qu'elle puisse couler d'un côté à l'autre lorsqu'on incline la plaque ; on la fait vibrer fortement en appliquant un coup d'archet vers un des bords × (fig. 12) de la manière ordinaire. Des crispations apparaissent à la surface de l'eau, d'abord aux centres de vibration, et s'étendent plus ou moins vers les lignes nodales suivant que les vibrations sont plus fortes ou plus faibles. La crispation présente l'apparence de petites élévations conoïdales, d'une étendue latérale égale, arrangées ordinairement en rectangles d'une extrême régularité ; elles sont permanentes (1) en apparence tant

---

(1) *Weber, Wellenlehre*, p. 414.

que l'on soutient un certain degré de vibration, et croissent et diminuent en hauteur quand la vibration est augmentée ou diminuée ; mais elles ne sont pas affectées dans leur étendue latérale par de telles variations, quoique toute la surface crispée s'étende ou diminue en même temps. Si l'on fait vibrer la plaque de manière à produire une note différente, les crispations apparaissent encore au centre de vibration ; mais elles sont plus petites pour une note élevée, plus grandes pour une note plus basse. La même note produite sur des plaques de différentes dimensions, par différens modes de vibration, paraît produire des crispations de la même dimension, les autres circonstances étant d'ailleurs les mêmes.

(66) Ces apparences se montrent d'une manière très-belle lorsque l'on se sert sur la plaque d'encre étendue de son volume d'eau.

(67) Il était nécessaire, pour l'examen, de prolonger et d'agrandir l'effet, et l'on trouva avantageux, pour le produire, le mode suivant : des plaques de crown-glass de 18 à 20 pouces de long sur 3 ou 4 de large furent supportées chacune par deux morceaux de bois triangulaires faisant fonction de chevalets (18), et on les fit vibrer par une petite baguette ou tube de verre appuyée perpendiculairement au milieu et sur laquelle on passa les doigts humides. En répandant du sable sec sur les plaques et en changeant la position des chevalets, on trouva que les lignes nodales étaient ordinairement éloignées de chaque bout d'environ un cinquième de toute la longueur, et on marqua leur place avec un trait de lime ou de diamant. En remplaçant alors le sable sur la plaque par de l'eau ou de l'encre, et en appliquant le

tube ou les doigts, il fut facile de produire les crispations et de les soutenir tranquilles, avec une égale intensité, pendant un certain laps de temps.

(68) Il est aisé d'arrêter la flaque d'eau dans le milieu de la plaque, fig. 13, où les crispations sont les plus puissantes, en faisant une large marque ou en élevant un petit rebord de cire d'abeilles, ou d'un mélange de cire d'abeilles et de térébenthine. Une semblable barrière est souvent nécessaire pour séparer les parties sèches et mouillées du verre, surtout lorsqu'on emploie l'archet comme excitateur.

(69) Dans d'autres expériences, on se servit, au lieu de plaques de verre, de règles de sapin de deux, trois ou quatre pieds de long, d'un pouce et demi de largeur et de trois huitièmes de pouce ou plus d'épaisseur. On pouvait les faire vibrer avec les doigts et la baguette mouillée (67), et, soit en faisant varier la position des chevalets ou en changeant de règle, on pouvait obtenir presque indéfiniment des vibrations isochrones, depuis celles produisant une note élevée, jusqu'à celles qui n'étaient pas au nombre de plus de cinq ou six par seconde. Les crispations étaient formées sur une plaque de verre attachée au milieu de la règle par deux ou trois petites pelottes de ciment mou (1).

(70) Obtenues de cette manière, les apparences étaient très-belles et la facilité très-grande. Une plaque de verre de quatre ou huit pouces en carré pouvait se couvrir uniformément de crispations de la plus grande régu-

---

(1) Parties égales de cire jaune et de térébenthine.

larité ; car en attachant la plaque avec un peu de soin et à des points équidistans du milieu de la règle, il était aisé de faire mouvoir chaque partie avec la même vitesse, et, à cet égard, la faire différer de la barre qui la soutenait et la surpasser. Les amas conoïdes constituant la crispation s'élargissaient tellement par la lenteur des vibrations, que trois ou quatre occupaient un pouce linéaire. On pouvait ôter la plaque de verre et en substituer en un instant une autre de forme ou de nature différente, et avec d'autres liquides, comme le mercure, etc.

(71) Il est nécessaire, lorsqu'on se sert de règles, de maintenir les parties portant sur les chevalets, soit par une légère pression des doigts, soit par de petites cordes, ou par des poids. Il n'est pas nécessaire d'appuyer la baguette de verre excitante sur le milieu de la barre ou de la plaque, mais on peut l'appliquer à quelque distance avec le même effet. On peut obtenir sur de longues règles différens modes de subdivision en variant l'application du tube à différentes places et la pression faite par l'excitation des doigts humides ; on remarque à chaque changement de ce genre un changement immédiat dans la crispation.

(72) Cette forme d'appareil fut agrandie jusqu'à une planche de dix-huit pieds de long, la couche d'eau étant alors épaisse de trois quarts de pouce et d'une étendue de vingt pouces sur vingt-huit. On inclina beaucoup les côtés de la cuvette de manière que l'eau pût diminuer graduellement en profondeur, et l'on prévint ainsi les ondes réfléchies. Les vibrations étaient assez lentes pour être produites par l'application directe de la main, et chaque amas avait un ou deux pouces d'étendue. Nonobstant

cette étendue, ils étaient identiques dans leur nature avec ceux qui formaient des crispations si petites qu'on ne les apercevait que comme un frémissement sur la surface de l'eau.

(73) Dans ces expériences, l'eau doit être en quantité convenable, les crispations se produisant plus promptement et d'une manière plus belle lorsqu'il y en a une plus grande quantité que lorsqu'il y en a moins. Pour les petites crispations, il faut que l'eau puisse couler librement sur la surface; les grandes crispations demandent plus d'eau que les petites. Trop d'eau nuit quelquefois à la beauté de l'apparence, mais la crispation n'est pas incompatible avec beaucoup de liquide, car son épaisseur peut s'élever à huit, dix ou douces pouces (111), et est probablement illimitée.

(74) Ces crispations se produisent également sur la surface inférieure et sur la surface supérieure des plaques vibrantes. Lorsque la surface inférieure est humectée, et que l'on donne le coup d'archet (65), les gouttes suspendues par la gravité s'étalent d'abord, puis se rassemblant immédiatement, comme on l'a décrit précédemment (44); il se forme une certaine couche définie qui se crispe agréablement aux centres de vibration.

(75) La plupart des liquides, si ce n'est tous, peuvent être employés pour produire les crispations, mais quelques-uns le sont avec des avantages particuliers; l'alcool, l'huile de térébenthine, le blanc d'œuf (1), l'encre et le lait les produisent. Le blanc d'œuf, malgré sa viscosité,

---

(1) Wheatstone.

les montre promptement et d'une manière remarquable. L'encre a de grands avantages, parce que, à cause de sa couleur et de son opacité, on peut voir la forme de la surface sans être gêné par les réflexions au-dessous du verre; son apparence au soleil est extrêmement belle. Lorsque, pour produire de grandes crispations, l'on se sert d'encre sur une plaque d'étain ou sur du papier blanc, ou sur du mercure, les différens degrés de couleur ou de transparence correspondent aux différentes épaisseurs du liquide, et donnent d'importans renseignemens sur la vraie nature du phénomène (78, 85, 97). Le lait, à cause de son opacité, a le même avantage, surtout lorsque l'on place une lumière dessous; étant plus visqueux que l'eau, il est même préférable pour les grands arrangemens (78, 98), parce qu'il produit moins d'éclaboussures.

(76) L'huile ne montre pas promptement de petites crispations (120), et l'on supposa qu'elle n'était pas capable d'en produire; mais si on la chauffe, ce qui augmente sa liquidité, elle les produit très-librement. De l'huile froide produit aussi de grandes crispations, et serait probablement préférable à l'eau pour de très-grandes crispations, à cause de sa cohésion. La différence entre l'huile et le blanc d'œuf est remarquable, car le dernier, d'après l'observation commune, paraît un liquide plus épais que l'huile; mais les qualités de la cohésion diffèrent dans les deux, la viscosité apparente du blanc d'œuf dépendant d'un pouvoir élastique (dû probablement à une tendance à la structure) qui tend à rétablir ses particules dans leur première position, et coexistant avec une grande liberté à se mouvoir dans de petits es-

paces, tandis que celle de l'huile est due à une difficulté réelle du déplacement des particules les unes par rapport aux autres. Il est possible que le pouvoir de se crisper plus ou moins promptement soit un indice utile et même important de la constitution interne des différens liquides.

(77) Les crispations se forment très-facilement avec le mercure, et sont extrêmement belles lorsqu'on fixe un morceau d'étain amalgamé ou une plaque de cuivre sur une règle (69), qu'on l'inonde du métal liquide et qu'on la fait vibrer. Une pellicule couvre promptement le métal, et alors les apparences ne sont pas aussi régulières qu'en premier lieu; mais en ôtant la pellicule avec un morceau de papier, leur régularité et leur beauté se rétablissent. Il est plus commode de couvrir le mercure d'un peu d'acide acétique ou nitrique très-étendu, car alors les crispations peuvent se produire et être maintenues pendant un certain temps avec une surface d'un brillant parfait.

(78) Si l'on couvre le mercure d'une couche d'encre, l'acide de l'encre enlève toute pellicule, et les sommets des amas métalliques, en diminuant l'épaisseur de l'encre qui les couvre, deviennent plus ou moins visibles, et produisent l'apparence de perles d'une égale dimension, arrangées agréablement sur un fond noir. Lorsqu'on fait vibrer au soleil le mercure couvert d'une pellicule d'acide étendu, et qu'on reçoit sur un écran la lumière réfléchie, on obtient une image très-belle et très-régulière; mais il faut placer l'écran très-près du métal, à cause du court foyer des dépressions sur la surface du mercure.

(79) Il est quelquefois difficile d'arriver par la seule inspection à une conclusion satisfaisante sur la forme et les arrangemens qui se présentent ainsi, à cause des réflexions multipliées et de la condition particulière du tout, que l'on décrira plus bas (95). Lorsqu'on les observe bien formés, avec des vibrations assez lentes pour produire trois ou quatre élévations sur un pouce linéaire (70), ils paraissent être des amas conoïdes arrondis et passant en apparence de l'un à l'autre dans le bas par une courbure dans la direction opposée. Lorsqu'ils sont arrangés régulièrement, chacun d'eux est entouré de huit autres, de sorte que, en ne se servant que d'une seule lumière, chaque élévation peut renvoyer neuf images à l'œil : celles-ci sont encore plus compliquées lorsqu'on se sert de liquides transparens, à cause des réflexions du verre au-dessous. L'usage de l'encre écarte une grande partie de la difficulté qu'on éprouve, et la production de vibrations lentes, régulières, soutenues, la diminue encore davantage (67, 69).

(80) Dorénavant je distinguerai ces élévations par le nom d'amas.

(81) La crispation sur la longue plaque de verre décrite (67), affectait toujours finalement un arrangement rectangulaire, c'est-à-dire, les amas étaient également distans et en rangées parallèles, ou à angles droits les uns par rapport aux autres. Les rangées forment ordinairement au commencement des angles de 45° avec les côtés de la plaque; mais si on continue la vibration, tout le système tourne ordinairement de 45°, jusqu'à ce que les rangées coïncident avec les bords de la plaque.

(82) La dimension latérale des amas demeure cons-

tante malgré les variations considérables dans la force des vibrations ; mais on s'aperçut bientôt que la variation de la profondeur de l'eau influait sur leur nombre ; qu'avec moins d'eau les amas étaient plus petits, et avec davantage, ils étaient plus larges, quoique le son et par conséquent le nombre des vibrations dans un temps donné fussent les mêmes. Le nombre des amas pouvait être réduit à huit ou s'élever à onze et demi dans trois pouces, en ne faisant d'autre changement que dans la profondeur du liquide.

(83) Avec la plaque ci-dessus (67, 81), les apparences étaient habituellement dans l'ordre suivant, la flaque d'eau étant quadrangulaire ou à peu près, et la baguette excitante restant au milieu. Des amas linéaires en forme d'anneaux concentriques à la baguette excitante se forment au nombre de six ou sept ; ceux-ci persistent par un état modéré de vibration et produisent des intervalles qui, mesurés sur le diamètre des anneaux, sont au nombre de dix sur trois pouces, avec une certaine étendue d'eau constante. En accroissant la force de la vibration, la hauteur de ces élévations s'accroît aussi, mais non pas leur dimension latérale, et alors il se forme des amas linéaires transversalement à ces cercles et à la plaque, et parallèles aux chevalets, ayant un rapport évident avec la manière dont toute la plaque vibre. Ceux-ci, qui, comme tous les autres de ces phénomènes, sont plus forts à la partie vibrant le plus fortement, rompent bientôt les cercles, et sont eux-mêmes rompus en produisant des amas indépendans, qui d'abord sont irréguliers et changeans, mais deviennent bientôt uniformes et produisent l'ordre quadrangulaire, d'abord en faisant

des angles de 45° avec les bords de la plaque, mais tournant graduellement jusqu'à ce qu'ils leur soient parallèles. Ainsi l'arrangement continue, à moins que la force ne soit assez violente pour le rompre tout-à-fait. Si la force de vibration diminue graduellement, alors les amas s'affaissent aussi graduellement, mais sans reprendre l'ordre dans lequel ils avaient été produits. Les figures suivantes (fig. 14) indiquent le cours des phénomènes. Lorsqu'ils sont parfaitement formés, les amas sont aussi au nombre de dix, pas trois pouces, avec la même épaisseur d'eau que celle qui produit les anneaux. Les intervalles entre les amas et les anneaux sont les mêmes, les autres circonstances influentes n'étant pas altérées.

(84) Il se présente alors occasionnellement une autre forme d'amas, mais qui se transforment toujours finalement en ceux qui ont été décrits. Ces amas étaient groupés dans un arrangement encore presque rectangulaire, faisant des angles de 45° avec les côtés de la plaque; mais ils étaient resserrés dans une direction et allongés dans une autre. Ces directions étaient parallèles aux côtés et aux extrémités de la plaque. Que l'on suppose que les traits de la figure 15 représentent les sommets des amas, et l'on se formera une idée du tout. Trois pouces le long de ces amas en renfermaient huit; mais en travers ils en renfermaient à peu près quinze. Ces nombres représentent donc le rapport de la longueur à la largeur. Mais le long des lignes de l'arrangement quadrilatère, trois pouces renfermaient onze amas; ce qui, malgré la différence dans la forme, est le même nombre que celui qui était produit par la même plaque, avec les mêmes épaisseurs d'eau, lorsque les amas étaient ronds. Ainsi, dans les

deux cas, un égal nombre d'amas existait dans la même étendue; et l'écart d'un arrangement parfaitement rectangulaire, ainsi que du rapport de 1 : 2, est probablement dû à quelque légère influence des côtés de la plaque.

(85) Lorsque l'on fait vibrer du mercure couvert d'une mince couche d'acide nitrique très-affaibli (77), on obtient constamment l'arrangement rectangulaire. Lorsqu'il est couvert d'encre étendue (78), l'arrangement est encore plus beau et plus distinct. La plaque d'étain soutenant le mercure était carrée, et lorsque toute la surface était couverte de crispations, les lignes de l'arrangement rectangulaire faisaient toujours des angles de 45° avec ses bords.

(86) Du sable répandu uniformément sur une plaque sur laquelle se produisaient de grandes crispations d'eau, c'est-à-dire quatre, cinq ou six sur un pouce, donne des indications très-importantes. Il s'arrange immédiatement sous l'eau, et avec un peu de soin on peut lui faire prendre des formes très-régulières. Il quitte toujours le dessous des amas, et passe dans les espaces intermédiaires, affectant alors fréquemment la forme représentée fig. 16, avec une grande régularité. Comme la figure de sable reste lorsque la vibration a cessé, elle permet de déterminer très-commodément la position des intervalles, leur mesure, etc.

(87) Très-souvent les lignes de sable ne sont pas continues, mais séparées avec une extrême régularité en portions, comme dans la figure 17. Les portions de ces lignes étaient quelquefois très-petites, lorsqu'il y avait peu de sable sur la plaque (fig. 18); et lorsqu'il y en avait davantage, elles s'épaississaient parfois (fig. 19);

ensuite elles prenaient l'apparence d'amas arrangés en lignes droites faisant des angles de 45° avec les lignes réglant la position des amas d'eau qui les formaient, et juste en nombre double des dernières. D'autres fois le sable au lieu de manquer à l'angle d'intersection, s'accumulait dans ce seul endroit (fig. 20); d'autres fois encore il s'y accumulait principalement, mais en montrant la forme originale par quelques particules liées entre elles (fig. 21).

(88) Lorsque les amas avaient la forme décrite (84), le sable était encore enlevé au-dessous d'eux; il ne se mettait pourtant pas en lignes parallèles à l'arrangement rectangulaire des amas, mais il se disposait comme dans la figure 22.

(89) Lorsqu'il ne se produisait que des amas linéaires circulaires (83), le sable affectait des formes circulaires semblables, concentriques et alternant avec les élévations de l'eau.

(90) Si l'on répandait un peu de lycopode sur l'eau pour chercher ce qui arrivait à la surface pendant la crispation, on remarquait qu'il se mouvait sur le liquide dans toutes les directions possibles, tandis que les crispations existaient dessous avec la plus grande permanence. La même chose arrive avec des morceaux de liége lors de très-grandes vibrations (98). Mais lorsqu'on met assez de lycopode pour que les parties se retiennent mutuellement dans une position constante, alors il se forme des lignes (1) parallèles à l'arrangement des amas,

---

(1) Wheatstone.

la poudre étant déplacée des parties au-dessus des amas et prenant un arrangement perpendiculaire sur le sable qui est au-dessous. Comme les figures que trace le lycopode flottent sur l'eau, il est facile de les déranger, et elles n'approchent sous aucun rapport de la beauté et de l'utilité des figures produites par le sable; mais le lycopode convient mieux pour les petites crispations que le sable.

(91) Les crispations sont beaucoup influencées par des circonstances variées. Elles tendent à commencer au lieu de la plus grande vibration; mais si la quantité du liquide y est trop petite et qu'elle soit plus abondante ailleurs, elles commenceront souvent dans ce dernier endroit. Leur arrangement final dépend aussi beaucoup de la forme de la plaque ou de la flaque d'eau sur laquelle elles se présentent. Lorsque les plaques ou la flaque sont rectangulaires, et que chaque partie vibre avec une égale vitesse, les lignes des amas font des angles de 45° avec les bords. Mais lorsqu'on se sert de plaques semi-circulaires ou autres, l'arrangement, quoique quadrangulaire, est inconstant, se rompt souvent et saute par parties pour prendre des positions changeantes et différentes.

(92) Lorsqu'on employait le mercure (77), la pellicule qui se formait à sa surface, après quelques momens, pouvait modifier puissamment, suivant la manière dont elle était chiffonnée, l'arrangement général de nouvelles crispations.

(93) Si une plaque circulaire supportée par des pieds de liége fixés à l'endroit de la ligne nodale est couverte d'eau et mise en vibration par une baguette appuyée sur le milieu, les crispations s'étendent du milieu vers la

ligne nodale ; quelquefois elles sont arrangées rectangulairement, mais ne sont point fixes dans leur position et changent continuellement. D'autres fois les amas paraissent comme hexagonaux, et s'arrangent hexagonalement, mais ils changent aussi continuellement. Cette expérience et plusieurs autres (83) montrent que la direction et la nature de la vibration de la plaque (c'est-à-dire des lignes de force vibrante égale ou variable) ont une puissante influence sur la régularité et l'arrangement final des crispations.

(94) On a déjà parlé (78, 79) de la belle apparence qui se présente lorsque les crispations sont produites au soleil ou examinées par une lumière artificielle très-concentrée. Lorsqu'on examine l'image réfléchie d'un amas quelconque (et pour cela l'encre (75) ou le mercure (77) sont très-convenables), on ne la trouve pas stationnaire, comme cela arriverait si l'amas était permanent et en repos, et elle ne forme pas non plus une ligne verticale, mais elle se meut çà et là avec la plaque vibrante ; elle se meut de manière à revenir sur elle-même, formant une figure sans fin comme celles produites par les cordes de piano-forté du docteur Young, ou par le kaleidophone de Wheatstone, variant avec la position de la lumière et de l'observateur, mais constantes pour quelque position particulière que ce soit et pour la vitesse de la vibration. En plaçant la lumière et l'œil dans des positions à peu près perpendiculaires à la surface générale du liquide, de manière à éviter l'influence directe du mouvement de vibration, la figure lumineuse, linéaire, sans fin, se produit encore, s'étendant plus ou moins dans différentes directions, suivant

les positions de la lumière et de l'œil relativement à la surface crispée, et correspondant parfois dans son étendue à la largeur de l'amas, c'est-à-dire à la distance entre le sommet d'un amas et de ses voisins, mais ne l'excédant jamais. La figure produite par un amas fut répétée exactement par tous les amas, lorsque la force vibrante de la plaque était la même (70) et l'arrangement régulier.

(95) Le point de vue d'après lequel j'avais conçu les effets décrits dans ce Mémoire avait été que chaque amas était une élévation permanente comme les cônes de la poudre de lycopode (53, 58), le liquide s'élevant au centre, mais descendant le long des côtés inclinés, tout le système étant influencé, réglé et lié par la force de cohésion du liquide. Mais on peut conclure des caractères de l'image réfléchie et de beaucoup d'autres effets déjà décrits, que, malgré la permanence apparente de la surface crispée, surtout sur une petite échelle, comme on le fait habituellement, les amas n'étaient pas constans, mais étaient élevés et détruits avec chaque vibration de la plaque; et aussi que les amas n'existaient pas tous en même temps, mais (suivant la place) formaient deux séries d'un nombre et d'un arrangement égaux (fig. 23), n'existant jamais ensemble, mais alternant et passant l'une dans l'autre, et produisant par la rapidité de leur retour l'apparence d'une existence simultanée et même permanente. En admettant que cette vue fût confirmée, il semblerait aisé d'expliquer la production des amas, leur arrangement régulier, etc., et de déduire leur retour, leurs dimensions, et maints autres points relatifs à leur condition.

(96) En produisant une crispation d'eau ayant quatre

ou cinq amas dans un pouce linéaire, et plaçant une lumière dessous et un écran de papier à calquer français au-dessus, les phénomènes étaient très-beaux, et tels qu'on pouvait les dessiner. En plaçant l'écran à différentes distances, il pouvait être adapté à la longueur focale convenable à la courbure, sur différentes parties de la surface du liquide; de sorte qu'en observant la figure lumineuse produite et ses transitions à mesure que l'écran était approché ou éloigné, on pouvait en déduire la forme générale de la surface. Chaque amas, avec une certaine distance de l'écran, donna une étoile de lumière (fig. 24) qui scintillait, c'est-à-dire paraissait et disparaissait alternativement, suivant que le tas s'élevait et s'affaissait. Aux angles × également distans de ces étoiles paraissaient des lumières étoilées plus faibles; et en approchant ou éloignant l'écran de la surface, on voyait paraître des lignes lumineuses dans deux et même quatre directions coupant les centres lumineux, et permanentes en apparence, tandis que les circonstances restaient les mêmes. Ces effets pouvaient être grossis presque autant qu'on le voulait (72).

(97) Lorsqu'on produit des amas d'une semblable grandeur, avec de l'encre étendue sur le verre (75), et qu'on regarde à travers un papier blanc ou un écran illuminé, on observe une apparence bigarrée. Dans une position, des lignes d'une certaine intensité séparent les amas les uns des autres; mais les places carrées représentant les amas paraissent généralement plus claires. Dans une autre position, lorsqu'il n'y a que peu de lumière réfléchie de la surface des amas, leurs places se distinguent en noir à cause de la plus grande épaisseur de l'encre dans ces

endroits. Avec des soins, on peut trouver une autre position dans laquelle toute la surface paraît comme un arrangement alternatif de cases d'un damier, claires et obscures (fig. 25), non en repos, mais avec un mouvement frissonnant, qu'en examinant attentivement on peut attribuer à une alternative rapide pendant laquelle les espaces lumineux deviennent simultanément sombres et les sombres lumineux. Si, au lieu de verre, on se sert d'une plaque polie d'étain que l'on couvre d'encre, les places marquetées et leurs alternes se dessinent d'une manière encore plus belle.

(98) Ce fut par suite de ces effets qu'on forma de très-grands arrangemens (72), produisant des amas dont chacun avait deux pouces et demi de large (1); et il était évident, par un examen ordinaire, que les amas n'étaient pas stationnaires, mais qu'ils s'élevaient et s'affaissaient; et qu'il y avait aussi deux séries arrangées régulièrement et alternativement, l'une s'élevant tandis que l'autre s'affaissait.

(99) Le sable ne donna aucun indice d'arrangement avec les grands amas (86); mais si l'on humectait de la sciure de bois grossière, de manière à ce qu'elle tombât dans l'eau et qu'elle fût distribuée dans le liquide, ses mouvemens indiquaient très-nettement comment se pro-

(1) Cette évaluation est donnée d'après le mode d'estimer les premiers et plus petits amas, comme s'ils étaient formés simultanément; mais il est évident que si seulement la moitié du nombre existe à la fois, chaque amas aura deux fois la largeur ou quatre fois la surface de ceux qui peuvent se former, si tous existent ensemble.

duisaient les phénomènes. Elle fut aussitôt chassée de dessous les amas qui s'élevaient et s'abaissaient, et se rassembla aux places équidistantes entre les taches, comme le sable dans les premières expériences (86), et par son mouvement de vibration çà et là, elle montrait distinctement comment l'eau oscillait d'un amas vers l'autre lorsque les amas s'abaissaient et s'élevaient.

(100) Lorsque l'on se servait de lait au lieu d'eau (75) pour ces grands arrangemens dans une chambre obscure, et que l'on plaçait une chandelle dessous, les apparences étaient aussi très-belles et avaient le même caractère que celles qui ont déjà été décrites (97).

(101) Chaque amas (pour un point déterminé) revient ou est reformé dans deux vibrations complètes de la surface qui le soutient (1); mais comme il y a deux rangées d'amas, l'une des deux se présente à chaque vibration. Le maximum et le minimum de la hauteur des amas paraissent être alternatifs, presque immédiatement après que la plaque qui les supporte a commencé à descendre pour exécuter une vibration complète.

(102) Beaucoup de ces résultats furent confirmés par les belles apparences qui se produisent, lorsque des crispations régulières ont été soutenues pendant quelque temps avec le mercure sur lequel a pu se former à un certain point une pellicule (77). En examinant ensuite la pellicule sous un certain jour, on pouvait y voir des

---

(1) Une vibration est considérée ici comme le mouvement de la plaque depuis le moment où elle quitte sa position extrême jusqu'à celui où elle la reprend, et non pas le temps de son retour à sa position intermédiaire.

lignes coïncidant avec les intervalles des amas dans une direction ; et sous un autre jour les lignes paraissaient coïncider avec l'autre direction, tandis que la première disparaissait ; enfin, sous un troisième jour on pouvait voir les deux rangées de lignes coupant les places carrées où les amas avaient existé. Dans ces espaces la pellicule était à chaque instant ridée et gonflée comme si elle eût été distendue ; vers les lignes elle était seulement peu ridée et présentait l'apparence d'un tissu ; et à l'endroit où les lignes se croisaient elles-mêmes, elle ne portait aucune marque et était tout-à-fait détendue. Toutes ces conséquences sont naturelles, si l'on considère la pellicule comme une enveloppe flexible, mais non élastique, formée sur toute la surface pendant que les amas s'élèvent et s'abaissent.

(103) Le mode d'action par lequel ces tas sont formés est maintenant très-évident, et est analogue en quelques points à celui qui produit les courans et les amas circulatoires déjà décrits. La plaque, en s'élevant, tend à soulever le liquide superposé, et, en retombant, à s'en séparer ; et l'impulsion qu'elle est propre à communiquer au liquide peut être transférée de particule en particule dans toute direction, à cause des propriétés physiques du liquide. Les amas sont à leur maximum d'élévation juste au moment où la plaque commence à reculer ; avant qu'elle ait complété son mouvement par en bas, la pression de l'atmosphère et la partie de la force de la plaque qui leur est communiquée par la cohésion a agi, et dans le temps que la plaque commence à revenir, elle les rencontre doués d'un mouvement dans la direction opposée, en vertu duquel ils ne s'élèvent

pas comme un amas, mais se répandent latéralement; toutes les forces en action se combinent pour élever une semblable rangée d'amas, en des points exactement intermédiaires; ceux-ci atteignent leur maximum de hauteur à l'instant où la plaque recommence à reculer; puis ils subissent un mode semblable de démolition, reproduisant exactement les apparences des premiers amas. Ainsi les deux rangées oscillent à chaque vibration de la plaque et l'action se soutient tant que la plaque se meut avec un certain degré de force; une grande partie de cette force est employée à soutenir l'oscillation du liquide contre la résistance que lui oppose la cohésion du liquide, l'air, le frottement sur la plaque, et d'autres causes.

(104) Une raison toute naturelle se présente maintenant pour expliquer l'arrangement quadrangulaire et à angles droits qui se forme lorsque la crispation est plus parfaite. L'hexagone, le carré et le triangle équilatéral sont les seules figures régulières qui puissent remplir parfaitement une surface. Le carré et le triangle permettent seuls à une moitié d'alterner symétriquement avec l'autre, conformément à ce qui a lieu entre les deux rangées d'amas alternatives (fig. 26); et parmi ces deux séries les lignes terminales des carrés sont moins étendues que celles des triangles équilatéraux de même surface. Il est donc évident que l'une de ces séries se formera finalement et que ce sera l'arrangement carré; parce qu'alors le liquide offrira le moins de résistance dans ses ondulations, aux mouvemens de la plaque, ou passera plus promptement aux positions dans lesquelles

les impulsions qu'il reçoit de la plaque conspirent à le pousser.

(105) Tous les phénomènes que j'ai observés et décrits doivent être compris maintenant, à ce qu'il me semble. Le liquide peut être considéré comme un pendule vibrant de côté et d'autre par une impulsion qu'on lui a donnée. Des circonstances variées, telles que la gravité spécifique, la cohésion, le frottement, l'intensité de la force vibrante, etc., déterminent l'amplitude de l'oscillation, ou, ce qui est la même chose, le nombre des amas dans un intervalle donné. Lorsqu'on augmente le nombre des vibrations dans un temps donné, ces amas sont plus nombreux, parce que l'oscillation, pour être plus rapide, doit se faire dans un espace plus court. La nécessité d'une certaine profondeur de liquide est évidente (73), ainsi que la raison qui explique comment, cette profondeur variant (82), l'étendue latérale des amas est changée. L'arrangement du sable et du lycopode par les crispations, et la tendance de ce dernier aux centres de vibration et seulement sur des surfaces vibrant normalement, sont autant de conséquences évidentes. La permanence de l'extension latérale des amas, lorsque la vitesse de la plaque vibrante varie, est un effet fort remarquable, et il est probable que l'examen de ces phénomènes facilitera beaucoup par la suite les recherches sur les ondulations des liquides, leurs propriétés physiques et la transmission des forces à travers.

(106) Il ne peut s'élever aucune difficulté quant à l'origine ou à la détermination des crispations; la plus légère différence possible dans une seule circonstance accessoire, en quelque point que ce soit, causerait, pendant la vi-

bration de la plaque, une élévation ou une dépression dans le liquide ; le plus petit atome de poussière tombant sur la surface, la plus petite élévation dans la plaque, ou la plus petite particule dans le liquide, qui aurait une densité différente, produiraient le premier de ces effets ; et cet effet serait augmenté au total par chaque vibration de la plaque ; ainsi chaque vibration étendrait la largeur d'un amas dans quatre directions au moins ; de sorte qu'en moins d'une seconde une grande surface serait affectée, même avec la supposition invraisemblable qu'un seul point aurait causé une perturbation.

(107) J'ai pensé qu'il n'était pas nécessaire d'insister sur l'explication des amas linéaires circulaires (83, 93, 110) produits sur des plaques longues ou circulaires par une faible vibration. Ils s'expliquent par les mêmes principes, en prenant en même temps en considération l'arrangement et la proportion de la force vibrante dans les différentes parties des plaques.

(108) Les amas qui constituent la crispation (c'est le mot dont on s'est servi dans ce mémoire) sont, quant à la forme, la qualité et le mouvement de leurs parties, ce que l'on appelle des ondes fixes. Si l'on choque le mercure dans un petit bassin circulaire, à son milieu, on obtiendra des ondulations stationnaires ressemblant à des amas en anneaux (83, 110) ; ou si l'on fait frapper le mercure ou l'eau à intervalles égaux par un châssis rectangulaire, il se produira des amas comme ceux des crispations, arrangés quadrangulairement, faisant des angles de 45° avec le châssis. Ces effets sont les mêmes que les effets décrits précédemment ; mais ils sont

produits par une cause tout-à-fait différente. Les premiers sont le résultat de deux ondulations progressives et opposées, les seconds de quatre; les amas des crispations sont produits par l'action imprimée au liquide par la plaque vibrante, et sont dus aux vibrations de ce liquide se faisant en deux fois le temps des vibrations de la plaque, et ils ne dépendent pas des ondulations progressives qui prennent leur origine latéralement, comme le prouvent beaucoup de phénomènes qu'on a décrits. Ainsi, lorsque les bords étaient en biseau (72, 110) ou couverts d'une toile ou de sciure de bois, de manière que les vagues qui s'étendaient jusqu'aux côtés fussent détruites, ou lorsque les limites de l'eau ou des plaques étaient rondes (91) ou irrégulières, les amas se produisaient encore et leur arrangement était carré. Lorsqu'on se servait de la plaque ronde (93), il se produisait encore des crispations régulières, quoique des ondulations progressives et opposées n'aient pu dans ce cas causer leur production, puisque l'eau s'étendait sur la ligne nodale et s'y tenait parfaitement tranquille. Du vélin étendu sur un anneau et rendu concave par la pression de la baguette excitante produisait le même effet.

(109) En attachant à une règle (69) une plaque d'étain légèrement concave, de manière à avoir égalité de mouvement de vibration dans toutes ses parties, et en mettant dessus, pour mouiller la surface, un peu d'alcali étendu, les crispations se forment dans le milieu; mais elles cessent vers les côtés, où, quoiqu'ils soient bien mouillés, il n'y a pas assez d'épaisseur d'eau, et d'où aussi il ne peut se réfléchir aucunes ondulations pour produire des ondes fixes de la manière ordinaire.

(110) Lorsqu'un semblable arrangement est fait avec du mercure sur une plaque d'étain concave, les effets sont encore plus beaux et plus convaincans. La portion du centre était couverte d'un groupe régulier de crispations quadrangulaires ; à quelque distance du centre, et là où il y avait moins d'épaisseur de mercure, ces crispations se transformaient en amas concentriques comme des anneaux, et qui étaient très-nombreux ; et en dehors de ceux-ci il y avait une partie mouillée par le mercure, mais avec trop peu de liquide pour donner ou des lignes ou des amas. Il ne pouvait se produire en cet endroit d'ondulations réfléchies ; ou si cela était supposé possible, ces ondulations ne pourraient avoir formé à la fois les anneaux circulaires et la crispation carrée. Lorsque cette plaque était mise en vibration, le mercure se répandait sur le côté dans toutes les directions ; conséquence naturelle de la production d'oscillations puissantes au milieu, qui étendaient leur force latéralement, mais tout-à-fait contraire à l'hypothèse qui les attribuerait au croisement de vagues qui naîtraient sur les côtés.

(111) Il n'est point nécessaire, pour produire des crispations sur la surface (73), d'avoir une profondeur de liquide déterminée. On attacha à une règle (69) un bassin de verre circulaire d'environ cinq pouces de diamètre et quatre de profondeur, on le remplit d'eau et on le mit en vibration avec la baguette excitante appliquée sur un côté (71). La surface de l'eau se couvrit immédiatement de crispations les plus régulières, c'est-à-dire d'amas arrangés quadrangulairement. En ôtant une partie de l'eau et remplissant le bassin d'huile,

l'huile présenta le même aspect, et en mettant un pouce de mercure sous l'eau, le mercure se crispa aussi. L'expérience fut faite à la fin avec une épaisseur de quatorze pouces d'eau. Des particules à une profondeur très-modérée dans l'eau paraissaient n'avoir d'autre mouvement que celui du liquide, et toute la partie inférieure de l'eau pouvait être considérée comme faisant partie d'une masse solide sur laquelle reposait la portion superficielle ondulante. En fait, peu importe le liquide qui est dessous, pourvu qu'il ait une cohésion suffisante, qu'il soit uniforme quant à la surface du liquide et qu'il puisse lui transmettre ses vibrations d'une manière tranquille (1).

(112) L'action qui se produit ainsi aux limites de deux liquides immiscibles, différant en densité et en quelques autres circonstances qui rendaient le plus dense capable de s'accommoder plus promptement aux déplacemens rapides, réguliers et alternatifs de son support, lorsque ce support était horizontal, suggéra des recherches sur l'arrangement probable du liquide, lorsque les déplacemens étaient latéraux ou même superficiels.

(113) En disposant verticalement la plaque longue (67, 81), de manière que l'extrémité plus basse plongeât d'environ un tiers de pouce dans l'eau (fig. 27), et en la faisant vibrer en appliquant la baguette en × ou en choquant la plaque avec le doigt, on observait des ondulations d'un caractère particulier. Celles passant de la

---

(1) J'ai vu l'eau dans un seau placé sur une brouette, et celle qui remplissait un tonneau droit dans un van de brasseur passant sur des pierres, montrer ces élévations.

plaque vers les bords du bassin étaient à peine visibles, quoique la plaque vibrât fortement; mais elles étaient remplacées par d'autres à la production desquelles était principalement employée l'action mécanique exercée par la plaque vibrante sur le liquide. C'étaient des élévations permanentes en apparence, à intervalles réguliers, plus fortes vers la plaque, de laquelle elles se projetaient directement sur la surface de l'eau, comme les dents d'un peigne grossier diminuant graduellement en hauteur et s'étendant d'un demi pouce ou de trois quarts de pouce en longueur. Elles variaient en commençant vers le verre, soit par des rides qui survenaient, soit en longueur, en hauteur, ou en nombre, ou en se séparant en ampoules et gouttes, violemment agitées, etc.; suivant que la plaque plongeait plus ou moins dans l'eau, ou vibrait plus ou moins violemment; ou se subdivisaient pendant la vibration en parties, ou changeaient par d'autres circonstances. Mais lorsque la plaque (longue de seize ou dix-sept pouces) plongeait d'environ un sixième de pouce, alors quatre de ces amas linéaires occupaient d'aussi près que possible le même espace que quatre amas formés avec la même plaque de la première manière (83), et étaient accompagnés du même son.

(114) En fixant une règle de bois verticale par le haut dans un étau, on peut fixer à son extrémité inférieure et les plonger plus ou moins dans l'eau des plaques de quelque grandeur ou de quelque forme que ce soit; et en faisant varier l'immersion de la plaque, ou la longueur de la règle, ou enfin le lieu d'application de la baguette excitante (71), on peut faire varier indéfiniment la rapidité des vibrations.

(115) On obtient des rides très-belles et très-régulières, de toute largeur (fig. 28), en mettant à l'extrémité de la règle un morceau de bois de huit pouces de longueur et de trois d'épaisseur, aux extrémités duquel on fixe perpendiculairement des plaques d'étain de quatre pouces sur cinq pour prévenir le trouble latéral vers ces endroits. Ces rides, comme avant, ne se formaient que sur le bois, et étaient parallèles à la direction de sa vibration. Elles se présentaient sur chaque côté de la plaque vibrante avec une régularité, une force et une grandeur égales; mais elles paraissaient n'avoir point de liaison, car quelquefois elles se correspondaient en position, et d'autres fois pas du tout, une rangée changeant un peu sans que les autres fussent déplacées.

(116) L'on peut faire observer maintenant que les rides sur chaque côté de la surface vibrante consistaient en deux rangées alternantes, l'une s'élevant lorsque l'autre descendait. Car à chaque mouvement oscillatoire de la plaque, ou à chaque vibration complète, une des rangées paraissait, de sorte que pendant deux vibrations complètes le cercle des changemens était complet. Des morceaux de liége et de la poudre de lycopode démontrèrent qu'il n'y avait pas de courant notable dans la direction des rides. Vers le sommet des rides on voyait des morceaux de liége osciller d'une ride vers sa voisine, et rebrousser de nouveau. Le lycopode paraissait quelquefois se mouvoir sur les rides en s'éloignant du bois, et entre elles en s'en rapprochant; mais le mouvement était irrégulier, et il n'y avait pas de courant général extérieurement ou intérieurement. On ne remarquait pas autant de trouble que parmi les amas (90).

(117) Un arrangement très-simple montre ces rides d'une fort belle manière. Si l'on remplit d'eau une terrine ovale ou circulaire de 15 ou 18 pouces de diamètre, que l'on y tienne un morceau de règle (69) long de 12 ou 15 pouces, le bord par en haut, de manière à porter contre les côtés de la terrine, comme supports, et à couper la surface de l'eau, et qu'on la fasse vibrer horizontalement au moyen de la baguette de verre et du doigt mouillé, le phénomène apparaît immédiatement avec des rides d'un pouce ou plus de longueur. Lorsque le bord supérieur de la règle était à un pouce au-dessous de la surface, les rides pouvaient se produire encore; et lorsque le vase avait un fond de verre, les figures lumineuses produites par une lumière placée dessous et un écran dessus étaient fort belles (96). On pouvait se servir, pour ces expériences, de verre, de métal ou d'autres plaques.

(118) Ces ondulations stationnaires semblables à des rides sont parfaitement analogues, quant à la cause, l'arrangement et l'action, aux amas et aux crispations qui ont déjà été décrits, c'est-à-dire qu'elles sont le résultat de ce mouvement de vibration en directions perpendiculaires à la force appliquée (105) par laquelle l'eau peut s'accommoder très-promptement aux changemens réguliers et alternatifs de volume dans le voisinage immédiat des parties oscillantes.

(119) D'après cet aperçu de l'effet, il était évident que de semblables phénomènes se produiraient si l'on faisait vibrer une substance en contact avec la surface d'un liquide et qui lui fût normale, ou même qui eût toute autre direction. L'on fixa une règle horizontale-

ment dans un étau par un de ses bouts, de manière que l'autre pût vibrer verticalement ; un bouchon fut cimenté à la surface inférieure du bout libre et l'on plaça dessous un bassin d'eau dont la surface touchait justement le liége ; en faisant vibrer la règle au moyen de la baguette de verre et des doigts (67), il se forma autour du bouchon une belle étoile régulière de sillons longs de 2, 3 ou même 4 pouces (fig. 29). Ces sillons étaient plus ou moins nombreux suivant le nombre des vibrations, etc. En élevant l'eau et en faisant plonger davantage le bouchon immergé, les sillons diminuèrent en force et à la fin disparurent ; lorsque le cylindre de liége touchait juste la surface, ils se développaient plus puissamment. C'est une conséquence nécessaire de la dépendance des sillons de la portion d'eau qui est déplacée verticalement et rétablie à chaque vibration. Lorsque cette portion, partiellement en relation avec toute la surface, est sur la surface ou près d'elle, les sillons se forment librement dans le voisinage immédiat ; lorsqu'elle est à une plus grande profondeur (étant toujours au bout du bouchon), le déplacement s'étend sur une surface et une masse plus grandes, chaque particule se meut dans un moindre espace et avec moins de vitesse, et conséquemment les vibrations doivent être plus fortes ou les sillons plus faibles et disparaître tout-à-fait. La réfraction d'une lumière à travers cette étoile produit une très-belle figure sur un écran.

(120) Un gros diapason vibrant, mais pas trop fortement, le bout d'une de ses branches étant vertical, incliné ou dans toute autre position, et touchant juste la surface de l'eau, de l'encre, du lait, etc. (75), montre

très-bien l'effet pour un moment. Il montre aussi les sillons sur le mercure ; mais le mouvement et la résistance d'un corps aussi dense forcent promptement le diapason au repos. Il se forme des sillons dans l'huile chaude ; mais non dans l'huile froide (76). Avec l'huile froide, un diapazon très-incliné produit une action très-curieuse ; comme celle d'une pompe, projetant quatre courans que l'on explique aisément lorsqu'on en est témoin, mais qui ne sont pas assez liés avec les phénomènes qui nous occupent pour nous y arrêter davantage.

(121) Il y a un effet de crispation bien connu qui se produit lorsqu'on fait résonner un grand verre rempli d'eau en passant le doigt mouillé sur ses bords. Le verre se divise en quatre parties vibrantes opposées à celles où les crispations sont plus fortes, et il y a quatre points nodaux par rapport à une section horizontale, à égales distances les uns des autres, le doigt touchant toujours un d'eux. Si le vase est une grande jarre de verre, et que les sons qui se produisent soient doux, la surface de l'eau montre les sillons aux centres de vibration ; à mesure que le son devient plus fort, ils s'étendent tout autour du verre, et finalement ils se rompent aux centres de vibration en crispations irrégulières ; mais les sillons et les crispations sont des effets du genre de ceux qui ont déjà été décrits et ne demandent pas une plus ample explication.

(122) Il y a quelques autres effets, dont un mérite d'être remarqué ici brièvement comme lié plus ou moins avec les phénomènes de vibration qui ont été décrits. Si pendant un vent fort et soutenu on observe un rivage sablonneux et uni dans une place où le vent ne soit pas brisé par des creux ou des pierres, où il y ait assez

d'eau pour que le sol soit entièrement recouvert sans qu'il puisse s'y former des vagues, on verra des ondulations stationnaires sur toute la surface mouillée, formant des rides comme celles qui ont déjà été décrites et chacune longue de plusieurs pouces. Ce ne sont pas des vagues du genre ordinaire; elles sont exactement parallèles à la course du vent; elles sont d'une largeur uniforme, quelle que soit l'étendue de la surface, et ne varient en largeur que lorsque la force du vent et l'épaisseur de la couche d'eau varient. On peut les voir du côté opposé au vent à la surface des flaques d'eau sur le sable, mais elles se rompent aussitôt que les vagues paraissent. Si l'on empêche les vagues en répandant de l'huile sur l'eau opposée au vent, elles paraissent alors sur ces parties. On les observe souvent sur les pavés, les routes et les toits lorsque des coups de vent accompagnent la pluie, mais si confusément qu'on ne pourrait fixer leur nature d'après de telles observations. Le caractère de ces rides et leur identité avec les ondulations stationnaires peuvent être constatés en exerçant l'œil et l'esprit à les résoudre en deux séries de vagues ordinaires progressives, se mouvant directement en croisant la course du vent dans des directions opposées. Mais comme de telles séries ne pourraient pas être occasionées par un vent soufflant de la même manière que celui qui forme les vagues ordinaires (la direction étant entièrement opposée à une semblable idée), je pense que l'effet est dû à l'eau qui acquiert une condition d'oscillation semblable à celle qui a déjà été décrite et probablement influencée en quelque sorte par la matière élastique de l'air lui-même (124), et analogue à la vibration des cordes de la harpe éolienne ou même à la vibration des colonnes d'air dans

les tuyaux d'orgue et d'autres instrumens à embouchure.

Ces sillons étaient assez forts pour donner un arrangement au sable placé au-dessous, là où les vagues ordinaires n'avaient pas été assez puissantes pour donner des formes à sa surface.

(123) Tous les phénomènes décrits jusqu'à présent peuvent se présenter sur les surfaces de ces fluides que dans le langage ordinaire on considère comme non élastiques, et chez qui l'élasticité qu'ils possèdent ne prend pas une part nécessaire ; et il n'est pas possible qu'ils se produisent dans l'intérieur de leur masse. Mais en étendant le raisonnement, il ne doit pas paraître du tout improbable que des effets semblables aient lieu dans les gaz et les vapeurs, leur élasticité suppléant à cette condition nécessaire pour la vibration, qui, pour les liquides, se trouve dans une terminaison brusque de la masse en une surface non limitée.

(124) S'il en est ainsi, lorsqu'une plaque vibre dans l'atmosphère, l'air immédiatement en contact avec elle doit se diviser en portions nombreuses, formant deux rangées alternatives comme les amas décrits (95); l'une plus dense, et l'autre plus rare que l'atmosphère ordinaire; ces rangées alternant mutuellement l'une avec l'autre par leurs expansions et condensations alternatives à chaque vibration de la plaque.

(125) Espérant découvrir quelques effets de ce genre, une plaque circulaire d'étain, avec un rebord de trois quarts de pouce, fut fixée sur une règle (69); on répandit dessus un peu de lycopode, et on la fit vibrer fortement de manière que la poudre ne formât dans l'air qu'un simple nuage, qui, à cause du rebord et de l'égale vitesse de toutes les parties de la plaque (70), n'avait aucune ten-

dance à se rassembler. L'on vit immédiatement qu'au lieu d'un nuage uniforme, le lycopode avait l'apparence d'un gâteau épais de miel, le tout étant dans un état de frissonnement; et en exerçant l'attention à apercevoir des vagues pendant qu'elles traversaient le nuage dans des directions opposées, on pouvait les suivre très-distinctement. C'était exactement l'apparence qui serait produite par une atmosphère poudreuse reposant sur la surface d'une plaque et divisée en un nombre de portions alternes, se dilatant rapidement et se contractant simultanément.

(126) Mais les espaces étaient souvent trop petits pour représenter l'intervalle à travers lequel l'air, par son élasticité, vibrait latéralement une fois pendant deux vibrations de la plaque, en analogie avec les phénomènes des liquides; et ceci est une forte objection contre la supposition que ce soit un effet de ce genre. Mais il ne paraît pas impossible que l'air ait vibré en subdivisions comme une corde ou une longue colonne d'air; et l'air lui-même étant aussi chargé de particules de lycopode, aurait par là plus de lenteur dans ses mouvemens. Je n'ai pas eu le temps d'étendre ces expériences, mais il est probable que quelques-unes bien choisies décideraient en même temps si ces apparences des particules sont dues à des vibrations latérales réelles de l'atmosphère, ou simplement à l'action directe de la plaque vibrante sur les particules.

(127) Si l'atmosphère vibre latéralement de la manière supposée, l'effet n'est probablement pas limité au voisinage immédiat de la plaque, mais s'étend à quelque distance. Les plaques verticales coupant la surface de l'eau et vibrant dans un plan horizontal (117) produisent des rides de cinq ou six pouces de long, partant di-

rectement d'elles, tandis que les vagues parallèles à la plaque vibrante étaient à peine sensibles; et quelque chose d'analogue peut avoir lieu dans l'atmosphère. Si cela est ainsi, il semblerait vraisemblable que ces vibration se présentant conjointement avec celles qui produisent le son, auraient une influence importante sur sa production et ses qualités, sur sa direction apparente, et sur beaucoup d'autres phénomènes qu'il présente.

(128) Ces vues s'étendent aussi, par analogie, à la théorie ondulatoire de la lumière, et surtout à cette théorie modifiée par Fresnel. Ce savant, dans ses profondes recherches sur les phénomènes de la lumière, surtout polarisée, a conçu qu'il était nécessaire d'admettre que les vibrations de l'éther avaient lieu transversalement au rayon de lumière ou à la direction de l'onde produisant ces phénomènes. « En effet, nous pouvons concevoir que la lumière directe est un assemblage ou plutôt une succession rapide d'une infinité de systèmes d'ondes polarisées (c'est-à-dire vibrant transversalement) dans tous les azimuths, et de manière qu'il y a autant de lumière polarisée dans un plan quelconque que dans un plan qui lui serait perpendiculaire. » Herschel dit que Fresnel suppose que l'œil n'est affecté que par les mouvemens de vibration des molécules éthérées, exécutées dans des plans perpendiculaires à la direction des rayons. Maintenant les effets en question semblent indiquer comment la vibration directe du corps lumineux peut communiquer une vibration transversale dans chaque azimuth aux molécules de l'éther, et ainsi rendre compte de cette condition qui est nécessaire pour expliquer ces phénomènes.

(129) Lorsque l'étoile de sillons formée par un cylindre vibrant (119) sur la surface de l'eau a lieu, à la place des séries de vagues circulaires que l'on pourrait attendre, elle semble comme la production instantanée des phénomènes de radiation par le moyen de l'action vibratoire. C'est une question qui mérite peut-être d'être résolue par l'expérience ou le calcul, que de savoir si les portions contiguës raréfiées et condensées que j'ai supposées dans l'air, les gaz, la vapeur et l'éther, sont arrangées en rayons, comme les sillons dans l'expérience qu'on vient de citer, ou si, rares ou denses, elles alternent dans la direction des rayons aussi bien que latéralement.

Royal Institution. July 30th, 1831.

Sur *la Séparation de quelques Oxides métalliques dans l'analyse chimique.*

Dans la note imprimée dans ces Annales, t. XLVIII, p. 290, il s'est glissé une erreur que je m'empresse de rectifier.

Pour la séparation de l'oxide de fer du protoxide de manganèse par la magnésie, il faut éviter de chauffer la liqueur après qu'on y a ajouté de la magnésie.

Car en faisant *bouillir* de la magnésie avec du sulfate de protoxide de manganèse, ce sel est partiellement décomposé.

Cette décomposition n'a pas lieu si l'on mêle à froid de la magnésie à la dissolution d'oxide de fer et de protoxide de manganèse. La précipitation du fer est aussi complète.

Le procédé de séparation du fer du manganèse par le carbonate de chaux appartient à M. Fuchs, professeur de minéralogie à Munich; c'est lui qui l'a décrit le premier.

J. L.

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. *Janvier* 1832.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTRE.		ÉTAT DU CIEL à midi.	VENTS à midi.
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	maxim.	minim.		
1	761,87	— 5,2	72	761,17	— 4,0	72	760,40	— 3,3	75	759,00	— 2,0	80	— 2,0	— 5,9	Couvert.	N. E.
2	756,62	— 2,3	70	755,37	— 0,8	65	754,56	— 0,5	65	754,18	— 3,3	70	— 0,5	— 3,3	Couvert.	O.
3	754,63	— 3,5	72	754,33	— 3,0	72	753,74	— 3,2	72	753,86	— 4,2	75	— 3,0	— 4,2	Couvert	N. E.
4	752,80	— 4,0	74	732,30	— 3,5	72	752,00	— 3,8	74	750,83	— 3,0	76	— 3,0	— 4,0	Couvert.	S.
5	748,22	— 1,7	76	747,45	+ 0,5	75	747,00	+ 2,2	75	747,24	— 1,2	80	+ 2,5	— 4,2	Couvert, brouillard.	E. N. E.
6	746,10	+ 0,8	74	744,96	+ 5,0	74	744,36	+ 5,3	80	744,08	+ 2,5	86	+ 5,8	— 0,8	Petites éclaircies.	S. E.
7	742,20	+ 2,5	80	741,67	+ 4,7	74	741,43	+ 5,0	74	741,03	+ 2,5	80	+ 5,5	+ 1,0	Très-nuageux.	S. E.
8	742,56	+ 1,5	78	742,35	+ 3,8	76	742,22	+ 5,0	75	742,52	+ 4,3	80	+ 5,0	+ 0,0	Nuageux, brouillard.	S. E.
9	746,60	+ 4,7	84	747,60	+ 6,5	84	747,38	+ 6,0	86	747,70	+ 5,7	88	+ 6,5	+ 4,5	Couvert, temps humide.	S. O.
10	752,48	+ 9,5	88	752,65	+12,8	84	754,28	+14,0	80	756,38	+12,5	84	+14,0	+ 9,5	Pluie fine.	S. S. O.
11	755,27	+11,0	82	754,00	+13,0	80	754,91	+ 7,0	84	754,85	+ 8,0	84	+13,0	+ 8,0	Quelques éclaircies.	S. O.
12	756,72	+ 8,0	80	756,37	+ 9,5	80	754,77	+ 9,0	80	750,50	+ 7,0	82	+ 9,5	+ 7,0	Quelques gouttes d'eau.	S. O.
13	748,24	+ 5,2	78	747,72	+ 6,7	78	747,22	+ 7,5	78	747,80	+ 3,7	82	+ 7,5	+ 3,7	Nuageux.	O.
14	756,88	+ 0,0	72	758,40	+ 1,3	62	759,65	+ 2,3	62	761,26	+ 1,0	70	+ 2,3	+ 0,0	Nuageux.	N.
15	766,78	+ 0,2	70	767,30	+ 1,5	68	767,92	+ 0,9	56	769,42	— 1,2	60	+ 1,5	— 1,2	Couvert.	N.
16	769,26	— 2,8	67	768,74	— 0,1	68	767,58	+ 0,9	67	767,23	— 2,0	68	+ 0,9	— 3,3	Beau.	N.
17	765,63	— 2,2	68	765,16	+ 1,5	52	764,72	+ 2,5	52	765,74	— 0,7	68	+ 2,5	— 3,5	Beau.	N. O.
18	766,24	— 0,5	71	766,09	+ 1,5	68	765,50	+ 2,0	68	765,77	— 0,3	74	+ 2,3	— 1,0	Vapeurs.	N.
19	765,80	— 1 7	72	765,18	+ 0,2	72	764,20	+ 0,1	71	764,03	— 1,0	76	+ 0,2	— 1,0	Brouillard épais.	N. O.
20	763,33	— 3,5	74	762,50	— 1,8	70	761,74	— 1,3	70	762,26	— 1,0	72	— 1,0	— 4,3	Brouillard très-épais.	O. N. O.
21	764,16	— 1,2	72	764,14	— 0,6	71	764,50	— 0,7	72	765,56	— 1,2	76	— 0,6	— 1,7	Couvert.	S.
22	766,72	— 1,8	74	767,06	— 0,8	74	766,77	— 0,3	74	767,34	— 1,3	75	— 0,3	— 2,3	Couvert.	S.
23	767,72	— 2,0	74	767,76	— 1,0	70	767,50	— 0,5	70	768,92	— 2,0	76	— 0,5	— 2,2	Couvert.	S. E.
24	768,20	— 3,3	75	766,92	— 0,3	72	765,10	+ 0,9	68	763,86	— 1,0	68	+ 0,9	— 3,3	Nuageux, brouillard.	S. E.
25	760,06	+ 0,5	73	758,70	+ 4,9	74	757,37	+ 5,7	74	756,86	+ 4,5	80	+ 5,7	— 1,0	Couvert.	S.
26	756,20	+ 3,0	76	755,48	+ 4,5	74	754,06	+ 4,5	74	752,64	+ 3,5	76	+ 5,0	+ 2,5	Couvert.	S. O.
27	752,72	+ 1,5	76	753,56	+ 1,7	78	754,52	+ 2,0	78	756,94	+ 1,5	76	+ 2,0	+ 1,5	Pluie.	N.
28	762,09	+ 0,5	74	762,75	+ 2,0	72	762,86	+ 2,3	75	765,30	+ 1,3	76	+ 2,3	+ 0,3	Couvert.	N. N. E.
29	766,30	+ 1,0	72	766,25	+ 4,2	70	765,70	+ 5,0	68	766,30	+ 3,2	74	+ 5,0	+ 0,0	Quelques petites éclairc.	S. S. O.
30	766,15	+ 3,3	76	765,75	+ 4,8	72	764,75	+ 5,0	74	764,40	+ 2,8	74	+ 5,0	+ 2,8	Couvert.	N.
31	761,47	+ 1,0	76	759,92	+ 3,5	74	757,30	+ 3,5	70	753,25	— 0,5	75	+ 3,7	— 0,5	Couvert.	E.
1	750,41	+ 0,2	77	749,99	+ 2,2	75	749,74	+ 2,7	76	749,68	+ 1,4	80	+ 3,1	— 0,7	Moyennes du 1 au 10.	Pluie en cent.
2	761,42	+ 1,4	73	761,15	+ 3,3	70	760,82	+ 3,1	69	760,89	— 1,3	74	+ 3,9	+ 0,4	Moyennes du 11 au 20.	Cour. 3,970
3	762,89	+ 0,2	75	762,57	+ 2,1	73	761,86	+ 2.5	72	761,94	+ 0,9	75	+ 2,6	— 0,3	Moyennes du 21 au 31.	Terrasse, 3,540
	758,59	+ 0,6	75	758,05	+ 2,5	72	757,61	+ 2,7	72	757,65	+ 0,3	76	+ 3,1	— 0,2	Moyennes du mois.	+ 1,5.

Mémoire *sur l'Acide manganique, l'Acide hypermanganique, l'Acide hyperchlorique et les Sels formés par ces acides;*

Par E. Mitscherlich (1).

Scheele est le premier qui ait observé les phénomènes produits par deux acides particuliers, l'acide manganique et l'acide hypermanganique, formés par le manganèse, et dont je vais m'occuper dans ce Mémoire. Après Scheele, des chimistes distingués se sont occupés de recherches sur ce sujet. Chevreul, Chevillot et Edwards, Forchhammer, Fromherz et Unverdorben, quoique n'ayant pas complètement épuisé le sujet, ont ajouté des faits nouveaux et plus ou moins intéressans à ceux déjà connus. Ces phénomènes seraient connus depuis long-temps si la grande difficulté d'obtenir ces combinaisons pures et en quantités suffisantes n'avaient rendu presque impossible une expérience exacte. Ces combinaisons sont, dans beaucoup de cas, facilement décom-

(1) Ce Mémoire a été lu il y a 2 ans à l'Académie des Sciences de Berlin. M. Berzelius a consigné dans son *Manuel*, tom. III, pag. 304, quelques-uns des faits qui y sont cités. Depuis cette époque les belles découvertes de M. Sérullas ont augmenté nos connaissances au sujet des hyperchlorates et de leurs sels. Je me suis, par mes propres expériences, convaincu des faits contenus dans ses Mémoires, et j'ai trouvé que sa méthode de préparer l'hyperchlorate de potasse en chauffant le chlorate de potasse, est aussi simple qu'avantageuse.

posées ; il ne faut pas filtrer les solutions, et mettre les cristaux sur du papier, parce qu'ils sont décomposés sur-le-champ par les substances organiques. Des cristaux très-distincts que j'ai obtenus du manganate de potasse m'ont permis d'en déterminer la forme ; comme elle était en tout semblable à celle du chromate, du séléniate et du sulfate de potasse, cette remarque, d'un grand intérêt pour le rapport entre la forme des cristaux des corps et les proportions déterminées, m'a engagé à faire des expériences exactes sur ces acides et sur leurs combinaisons.

Effet de la potasse sur le peroxide de manganèse.

Si l'on chauffe au rouge parties égales de potasse et de peroxide de manganèse, et que l'on verse de l'eau sur la masse rougie, on obtient une dissolution verte qui contient du carbonate de potasse, de la potasse caustique et une combinaison de potasse avec du manganèse à un degré d'oxidation plus fort que le peroxide ; il reste une poudre brune indissoute. Si l'on chauffe le mélange jusqu'au rouge à l'air libre, il y a absorption d'oxigène, ainsi que l'ont déjà démontré Edwards et Chevillot. Cependant la combinaison verte a lieu également lorsque le peroxide de manganèse est chauffé au rouge dans une cornue avec de la potasse, sans que l'air ait accès. Dix grammes de peroxide de manganèse fondus en vase clos avec de la potasse, et sur lesquels on a versé de l'eau, ont donné une solution dont on a obtenu 1 gramme d'oxide oxidule de manganèse en décomposant l'acide manganique, et en précipitant et en fesant rougir l'oxidule

de manganèse. Dans ce cas, la suroxidation du manganèse a lieu de la même manière que celle de l'oxide rouge de plomb en oxide brun lorsqu'on verse dessus de l'acide nitrique. Le résidu brun qui se forme dans la dissolution de la combinaison verte est composé d'oxide de manganèse hydraté et de peroxide de manganèse hydraté. Ce résidu est-il une combinaison chimique ou un simple mélange? c'est ce que je n'ose décider. L'acide manganique s'est formé de cette façon : une partie du peroxide de manganèse, convertie en protoxide de manganèse, a cédé son oxigène à une autre partie ; une partie du peroxide de manganèse n'a pas été décomposée, et cela est démontré par la quantité d'acide manganique qui s'est formée. Si après que la poudre brune s'est déposée, l'on décante le liquide qui est d'un vert très-foncé, et qu'on le fasse évaporer sous la machine pneumatique au moyen d'acide sulfurique, on obtient de beaux cristaux purs et de couleur verte. Ils sont fréquemment mêlés à des cristaux d'hydrate de potasse et de carbonate de potasse ; on met les cristaux sur des tuiles sèches ou des morceaux d'argile qui attirent l'humidité sans opérer la décomposition. Si l'on fait évaporer la dissolution à l'air libre, il peut, par l'effet de l'acide carbonique contenu dans l'air, se former des cristaux rouges, sur la formation desquels je reviendrai plus tard. Si l'on fait dissoudre les cristaux verts dans l'eau on obtient une dissolution *rouge* qui, par l'évaporation, donne des cristaux de même couleur. Les cristaux verts sont du manganate de potasse, et ont la même forme que le sulfate de potasse; les cristaux rouges ont la même forme que ceux de l'oxichlorate de potasse. Une analyse exacte a démontré que les chlorates

oxigénés comme ce degré d'oxidation du manganèse contiennent sept parties d'oxigène ; d'après cela il me paraît convenable de donner le nom d'acide manganique au degré d'oxigénation du manganèse qui répond aux acides sulfurique, sélénique et chromique ; au plus haut degré d'oxigénation du manganèse celui d'acide hypermanganique ; et au plus haut degré d'oxigénation du chlore celui d'acide hyperchlorique, en adoptant la nomenclature de M. Gay-Lussac pour l'acide hyposulfurique.

Acide manganique et manganates.

J'ai fait un grand nombre d'essais pour analyser l'acide manganique et l'acide hypermanganique jusqu'à ce que j'aie trouvé une méthode d'analyse aussi exacte que facile qui repose sur la propriété que possède l'acide hypermanganique de commencer à se décomposer à une température de + 30°, et de se décomposer entièrement au degré d'ébullition de l'eau en oxigène et en peroxide de manganèse. Puisque le manganate de potasse traité par l'eau donne déjà du peroxide de manganèse et de l'hypermanganate de potasse, on peut aussi analyser de la même manière les combinaisons de l'acide manganique. J'ai versé sur le manganate, ou l'hypermanganate de potasse, de l'acide nitrique ou de l'acide sulfurique ; le gaz oxigène a été recueilli sur le mercure dans un tube de verre divisé en c. c., et le volume du gaz obtenu a été calculé à 0° du thermomètre à 0,760 m. du baromètre et à l'état sec.

0,9705 gr. de manganate de potasse sur lesquels on a versé de l'acide nitrique étendu et qu'on a fait bouillir

jusqu'à ce que le liquide soit tout-à-fait incolore, ont donné 58,9 C. C. de gaz oxigène sec dont le poids est de 0,0844 gr. Au moyen de l'acide nitrique on a dégagé par conséquent 8,7 p. d'oxigène de 100 parties de manganate de potasse.

1,204 gr. de manganate de potasse dissous dans de l'acide hydrochlorique et précipités par le carbonate d'ammoniaque ont donné 0,459 d'oxide oxidule de manganèse rougi, et après l'évaporation du liquide 0,882 gr. de chlorure de potassium rougi sur cent parties de manganate de potasse; la quantité de potasse est de 46,34, et celle de l'oxide oxidule de manganèse 38,12. Ces 38,12 d'oxide oxidule de manganèse répondent à 44,30 de peroxide de manganèse qui contiennent 15,95 d'oxigène. Par conséquent l'oxigène dégagé par l'acide nitrique est près de la moitié de l'oxigène du peroxide de manganèse. 46,34 de potasse contiennent 7,85 d'oxigène, moitié de la quantité contenue dans le peroxide de manganèse, et un tiers de celle de l'acide manganique. Si d'après cela on détermine plus rigoureusement la composition du manganate de potasse, on trouvera que 100 parties contiennent :

47,37 de potasse,
52,63 d'acide manganique.

Si l'on convertit 52,63 d'acide manganique en peroxide de manganèse, il se dégage 8,03 d'oxigène. Si l'expérience a donné un résultat différent d'environ 7/10 p. c., cela vient de la trop grande facilité avec laquelle ce sel se décompose, ce qui diminue la quantité de potasse.

Le peroxide de manganèse hydraté a été déjà décou-

vert par M. Berthier et préparé de diverses manières. Sa formation par la dissolution d'acide manganique et des hypermanganates n'était pas encore connue ; lorsqu'il est préparé par la décomposition de l'acide au moyen de l'acide nitrique, il est si brun qu'il paraît presque noir ; avec l'acide sulfurique il est plus clair. On a fait chauffer au rouge dans une cornue une quantité de ce peroxide de manganèse dont on ne connaissait pas le poids, et l'on a recueilli le gaz qui se dégageait ; celui-ci, calculé à 0,760 m. hauteur du baromètre et 0°, formait 46,2 c. c. de gaz sec, et conséquemment 0,06618 gr. Je n'ai pas pu parvenir à le changer complètement dans la cornue en oxide oxidule de manganèse. Dans un creuset de platine plus fortement chauffé il a perdu encore 0,049 gr. d'oxigène, et est devenu rouge. L'oxide oxidule de manganèse pesait 0,954 gr. Pour plus d'exactitude j'y ai versé de l'acide sulfurique, et après l'avoir évaporé je l'ai chauffé au rouge ; j'ai obtenu 1,863 gr. de sulfate d'oxidule de manganèse qui répondent à 0,9521 d'oxide oxidule de manganèse.

0,954 d'oxide oxidule de manganèse sont obtenus en rougissant 1,083 de peroxide de manganèse, et la perte d'oxigène est de 0,129. D'après l'expérience, la perte sur la quantité employée était de 0,115. Cette différence, qui est d'un peu plus d'un pour cent, vient de la difficulté que présente l'analyse du peroxide de manganèse hydraté ; pourtant l'expérience que je viens de citer démontre assez clairement que la poudre employée était du peroxide de manganèse.

Dans une autre expérience, 0,6525 de peroxide de manganèse hydraté ont donné 0,4735 d'oxidule oxide de

manganèse qui équivalent à 0,538 de peroxide de manganèse. Par conséquent la combinaison consistait en 0,1145 d'eau, qui contiennent 0,1009 gr. de gaz oxigène et en 0,538 gr. de peroxide de manganèse contenant 0,194 gr. d'oxigène. L'oxigène de l'eau est à l'oxigène du peroxide de manganèse comme 1 : 2. Le peroxide de manganèse perd la dernière partie d'eau lorsque le gaz oxigène commence à se dégager.

C'est en vain que j'ai cherché à reconnaître le protoxide de manganèse et le peroxide de manganèse hydraté par un moyen plus simple et plus facile que par la chaleur. Si l'on mêle du peroxide de manganèse hydraté avec une dissolution d'acide sulfureux dans l'eau, il se forme beaucoup d'hyposulfate d'oxidule de manganèse; une partie plus ou moins considérable forme du sulfate de manganèse. J'ai déterminé les deux quantités, l'une comme hyposulfate de baryte, l'autre comme sulfate de baryte, et d'après les quantités obtenues j'ai calculé celle d'oxigène cédé à l'acide sulfureux. J'ai également trouvé par ce moyen que dans la décomposition des manganates et hypermanganates il se forme du peroxide de manganèse qui ne contient pas du tout d'oxide de manganèse; car sans cela il aurait oxigéné moitié moins d'acide sulfureux. Ce moyen d'analyser le peroxide de manganèse est plus long encore que par la chaleur. M. Heeren a déjà observé que dans l'analyse du peroxide naturel de manganèse il se forme de l'acide sulfurique.

Les cristaux de manganate de potasse ont les mêmes faces secondaires et présentent les mêmes hémitropies que le sulfate, le séléniate et le chromate de potasse, et montrent les mêmes modifications dans la grandeur des

faces (*Poggendorff Annalen*, vol. 18, p. 168). La fig. 3 présente les faces observées dans le manganate de potasse. La face a' s'incline sur a'' de 121° 10 $\frac{1}{2}'$, sur h de 119° 24 $\frac{3}{4}'$, et h sur M de 113°.

La facilité avec laquelle le manganate de potasse est décomposé empêche qu'on en puisse former d'autres manganates. La soude caustique chauffée avec du peroxide de manganèse donne du manganate de soude, qui est trop soluble pour pouvoir être séparé par la cristallisation du carbonate de soude et de la soude caustique. Le nitrate de baryte fondu avec du peroxide de manganèse donne du manganate de baryte. Si l'on ajoute une solution de baryte caustique à une solution d'hypermanganate de baryte, et qu'on laisse le liquide reposer pendant quelque temps dans un verre à moitié plein, il se forme à la surface des cristaux verts qui sont du manganate de baryte insoluble dans l'eau.

Acide hypermanganique et hypermanganates.

Si l'on fait dissoudre du manganate de potasse dans une solution de potasse caustique, il se dissout sans être décomposé, et si l'on fait évaporer la solution sous la cloche de la machine pneumatique, on obtient de nouveau les cristaux de manganate de potasse mêlés à des cristaux d'hydrate de potasse que l'on peut obtenir très-beaux sous la machine pneumatique. Si l'on fait dissoudre dans l'eau le manganate de potasse, il s'y décompose, et il se forme un précipité brun cristallisé qui paraît être une combinaison du peroxide de manganèse avec de la potasse; il est décomposé par le lavage avec de l'eau,

parce que ce liquide s'empare de la potasse, et il finit par consister en peroxide de manganèse hydraté. La solution a une couleur rouge très-intense. Si l'on fait évaporer jusqu'à ce que les cristaux se forment à la surface, et si l'on décante la solution claire et chaude du précipité qui peut s'être formé dans une soucoupe chaude, on obtient par le refroidissement des cristaux d'un beau rouge. La même chose arrive lorsqu'on expose à l'air une solution de manganate de potasse, de manière qu'il en puisse absorber l'acide carbonique; aussitôt que l'excès d'alcali en est saturé, la solution devient rouge, en même temps qu'il se forme un précipité. On obtient quelquefois un mélange de manganate de potasse et de ces cristaux rouges en préparant du manganate de potasse, lorsque la solution absorbe pendant l'évaporation un excès d'acide carbonique.

Si l'on fait dissoudre de l'hypermanganate de potasse dans une solution de potasse, et que l'on fasse évaporer cette solution sous la cloche de la machine pneumatique au moyen de l'acide sulfurique, on obient de nouveau les cristaux rouges de l'hypermanganate de potasse et il ne s'en décompose qu'une très-petite quantité. Une solution très-étendue d'hypermanganate de potasse se décompose lentement au froid par une addition de potasse, et plus rapidement si elle est chauffée avec du manganate de potasse. Il faut cependant que cette solution soit étendue de manière à ce que le liquide soit suffisant pour absorber le gaz oxigène qui devient libre. Lorsque la décomposition a lieu lentement, la quantité de la combinaison verte augmente peu à peu, tandis que celle de la rouge diminue, jusqu'à ce que le liquide devienne entièrement

vert; pendant cette transmutation, on observe une série de changemens résultant du mélange du vert et du rouge en diverses proportions. Ce changement de couleur a fait donner à cette solution le nom de *caméléon minéral*. Il a été difficile de déterminer ce que devient la petite quantité d'oxigène qui se dégage ; il est très-probable qu'elle oxide une petite quantité de matière organique qui se trouve dans la potasse comme substance étrangère. Si l'on ajoute un acide à la solution verte, elle redevient rouge, il se forme de l'acide hypermanganique et il se précipite une poudre brune.

1 gr. d'hypermanganate de potasse sur lequel on verse de l'acide nitrique et qu'on chauffe jusqu'à la complète décomposition de l'acide, donne 105,9 cc. de gaz oxigène sec, qui font en poids 0,1518 d'oxigène ; le peroxide de manganèse hydraté, après avoir été filtré, a donné en le chauffant au rouge 0,4785 d'oxide oxidule de manganèse, consistant en 0,348 de manganèse et 0,1305 d'oxigène : 0,348 de manganèse sont combinés avec 0,196 d'oxigène dans le peroxide de manganèse. Il en résulte la proportion suivante : 0,196 : 0,1518 :: 4 : 3,1 ; de sorte que l'acide hypermanganique contient 7 proportions d'oxigène et 2 parties de métal. D'après une autre expérience, $\frac{1}{2}$ gr. d'hypermanganate de potasse a donné 0,0525 gr. de gaz oxigène. D'après une troisième, 2,000 d'hypermanganate de potasse ont donné 0,985 d'oxide oxidule de manganèse qui répondent à 1,420 d'acide hypermanganique, et 1,295 de nitrate de potasse qui contiennent 0,6027 de potasse. D'après cela, 100 parties d'hypermanganate de potasse contiennent 71 d'acide hypermanganique contenant 35,2 d'oxigène et 30,135 de potasse

qui contiennent 5,1 d'oxigène. L'oxigène de la potasse est à celui de l'acide comme 1 : 6,9; d'où il résulte que la véritable proportion est de 1 : 7. Cent parties d'hypermanganate de potasse sont composées de

60,53 acide manganique,
29,47 potasse.

Plusieurs expériences faites avant que j'eusse trouvé une meilleure manière de procéder ont donné un résultat très-approchant de celui-ci.

L'hypermanganate de potasse n'est que très-peu soluble dans l'eau ; une partie exige 15 à 16 parties d'eau. Tous les autres manganates sont plus solubles, excepté l'hypermanganate d'argent, dont une partie n'est soluble que dans 109 parties d'eau. Je n'ai pas trouvé un seul sel insoluble. L'acide hypermanganique a tant d'affinité pour la potasse qu'il ne s'unit par une double combinaison à aucune autre base. On peut mêler une solution d'hypermanganate de potasse avec une solution de chlorate de baryte et faire évaporer ; l'hypermanganate de potasse se cristallise à côté du chlorate de baryte sans qu'un changement entre les acides ait eu lieu. L'oxide d'argent est le seul moyen de combiner l'acide hypermanganique avec d'autres bases. Si l'on ajoute une solution de nitrate d'argent à une solution chaude d'hypermanganate de potasse, il se forme par le refroidissement de grands et beaux cristaux d'hypermanganate d'argent très-faciles à mesurer. On peut dissoudre de nouveau le sel dans l'eau et le faire cristalliser ; il faut seulement ne pas faire bouillir la solution, parce qu'alors le sel se décompose un peu ; ce qui n'a pas lieu par

l'évaporation lente. On peut, au moyen de l'hypermanganate d'argent, former tous les autres sels, si l'on ajoute aux cristaux d'hypermanganate d'argent une dissolution d'un chlorure nécessaire pour opérer leur décomposition. On commence par réduire les cristaux en poudre fine et on les triture long-temps avec la solution de chlorure métallique. On lave avec de l'eau le chlorure d'argent. S'il s'est mêlé du chlorure d'argent à la solution, il faut le laisser se précipiter; car, comme je l'ai déjà dit, il ne faut filtrer aucune de ces combinaisons. On peut, par ce moyen, obtenir des combinaisons de toutes les bases avec l'acide hypermanganique qui appartient aux acides les plus concentrés. On ne peut pourtant le combiner avec l'oxide de plomb, l'oxidule de manganèse et l'oxidule de fer; car ces bases sont suroxigénées par l'acide hypermanganique, qui, dans cette combinaison, cède une partie de son oxigène. La plupart des hypermanganates sont très-solubles dans l'eau, comme, par exemple, l'hypermanganate de soude, de strontium, de magnésie, de zinc, de cuivre, etc. On ne peut obtenir en cristaux faciles à déterminer que l'hypermanganate d'ammoniaque et de potasse, de lithine et de baryte. Je reviendrai plus loin sur la forme de ces sels. Si l'on dissout dans l'eau de l'hypermanganate de baryte et qu'on y ajoute de l'acide sulfurique jusqu'à ce que la baryte soit précipitée, on obtient l'acide hypermanganique isolé et dissous dans l'eau. La solution est colorée en rouge intense, comme la solution des sels. Je ne suis pas parvenu en été, lorsque je fis ces expériences, à obtenir l'acide hypermanganique concentré. Il se décompose très-lentement à la température ordinaire de

l'air et très-promptement à + 30 ou 40°; le peroxide de manganèse hydraté se précipite et l'oxigène se dégage. On conçonçoit facilement, d'après cela, qu'il n'est pas volatil. L'acide hypermanganique surpasse encore l'eau oxigénée dans la facilité avec laquelle il abandonne l'oxigène; il blanchit instantanément les différentes substances colorées végétales et animales; cela a lieu également avec les sels, mais seulement à un moins haut degré. L'hypermanganate d'ammoniaque ne se décompose pas; on peut le faire dissoudre et évaporer. Si l'on ajoute un excès d'ammoniaque à un des hypermanganates, il se dégage sur-le-champ du gaz azote; l'ammoniaque et l'acide sont décomposés. J'ai cherché à déterminer la composition de l'acide hypermanganique par la quantité de gaz azote dégagé; cela n'a pas réussi, parce que, dans cette décomposition, il se forme en même temps une combinaison d'azote et d'oxigène. Ce qu'on a jusqu'à ce jour donné pour de l'acide manganique était de l'hypermanganate de potasse ou de baryte.

Analyse de l'acide hyperchlorique et de l'hyperchlorate de potasse.

Comme les hyperchlorates promettaient des résultats intéressans sous le rapport de la forme des cristaux et de la composition des substances, j'ai fait auparavant des expériences sur de grandes quantités d'hyperchlorates. On se procure très-facilement de l'hyperchlorate de potasse en mettant en plein air une coupe d'acide sulfurique concentré dans laquelle on jette peu à peu en petite quantité du chlorate de potasse fondu et ré-

duit en poudre fine, en faisant légèrement chauffer l'acide sulfurique. Si l'on ajoute une partie de chlorate de potasse à une partie d'acide sulfurique, le sel se décompose entièrement; il se forme du bisulfate, de l'hyperchlorate de potasse et de l'acide chloreux. L'acide chloreux se dégage indécomposé ou décomposé, comme chlore et oxigène, sans que celui qui fait l'expérience courre le moindre danger, s'il prend pourtant garde de ne pas respirer les gaz qui se dégagent. L'hyperchlorate de potasse est peu soluble dans l'eau; le bisulfate de potasse se dissout au contraire très-facilement. On peut les séparer l'un de l'autre par la cristallisation. Dans la détermination de la forme des cristaux de l'hypermanganate de potasse que je prenais dans le commencement de l'expérience pour du bimanganate de potasse, je me suis convaincu qu'il avait la même forme que l'hyperchlorate de potasse. J'ai supposé que l'acide hyperchlorique contenait 6 parties d'oxigène. L'analyse de l'acide dans laquelle Stadion avait trouvé 7 parties d'oxigène demandait à être répétée, parce que ce rapport n'avait été observé dans aucun acide; c'est ce qui m'engagea à analyser l'acide hyperchlorique avant l'hypermanganate de potasse. L'hyperchlorate de potasse peut être complètement privé de son eau de cristallisation en le chauffant fortement, surtout s'il a préalablement été pulvérisé. Il demande, pour être décomposé, d'être faiblement rougi, et vers la fin de l'opération la chaleur doit être augmentée. Le chlorure de potassium est volatil à cette température, et comme pendant le dégagement du gaz oxigène il s'y mêle sous la forme de vapeur, il peut, en se refroidissant, en être entraîné mécaniquement. Pour

empêcher cela autant que possible, il faut conduire l'opération très-lentement et ne pas employer de cornue, mais un long tube de baromètre auquel on a soudé un tube de dégagement, afin que le chlorure de potassium et le gaz oxigène puissent s'y déposer.

0,600 gr. d'hyperchlorate de potasse m'ont donné dans une analyse 192,1 cc. d'oxigène, dont le poids est de 0,275 gr. La même quantité a donné, dans une seconde analyse, 191,9 cc. d'oxigène qui répondent à 0,2749 gr. On trouve, d'après cela, la proportion suivante :

$$0,3248\ (600-2752) : 2752 :: 100 : 84,73.$$

Si l'acide hyperchlorique contenait 6 proportions d'oxigène pour 100 parties de chlorure de potassium, on aurait obtenu 75,04 d'oxigène ; mais s'il en contient 7 parties, on aurait obtenu 85,76 d'oxigène. J'ai trouvé un résultat semblable en déterminant le résidu provenant du chauffage au rouge de l'hyperchlorate de potasse, quoiqu'on ne puisse dans cette expérience parvenir à un degré d'exactitude aussi grand que dans la première, parce que le chlorure de potassium se trouve entraîné par l'oxigène, le résultat se trouve parfaitement le même. Par le chauffage au rouge 2,27155 gr. ont perdu 1,2515 en poids, de sorte que sur 100 parties de chlorure de potassium il s'était dégagé 85,5 d'oxigène.

Il résulte de ces expériences que la composition trouvée par Stadion est exacte. L'expérience faite à ce sujet sur l'acide hypermanganique a démontré qu'il contient également 7 parties d'oxigène. La difficulté qui se présentait dans la préparation des hypermanganates

se trouve aussi dans celle des hyperchlorates. L'hyperchlorate de potasse est le plus insoluble de tous ces sels, et l'on n'en peut former d'autres combinaisons que par les fluosilicates. J'ai précipité de l'hyperchlorate de potasse au moyen du fluosilicate d'ammoniaque, de cuivre, de plomb, etc., ou bien je l'ai d'abord décomposé au moyen de l'acide fluosilicique et j'ai ensuite combiné la base avec l'acide. Tous les hyperchlorates, excepté ceux de potasse et d'ammoniaque, sont très-solubles dans l'eau ; la plupart sont déliquescens, tels que l'hyperchlorate de soude, de baryte, de cuivre, de fer, etc. La forme des cristaux de l'hyperchlorate d'argent, qui est également très-soluble, est déterminable, mais ne peut facilement être mesurée ; ce sel est soluble dans l'ammoniaque avec laquelle il forme une combinaison qu'on peut obtenir cristallisée. Il n'y a que la forme des cristaux de l'hyperchlorate de potasse et d'ammoniaque que j'aie pu déterminer ; elle est semblable à celle de l'hypermanganate de potasse et d'ammoniaque ; c'est pourquoi je réunirai la description du nombre et de la formation des faces à celle de ces derniers.

Forme des cristaux des hyperchlorates et des hypermanganates de potasse et d'ammoniaque, des hypermanganates de baryte et d'oxide d'argent.

La forme primitive des cristaux de sels à base de potasse et d'ammoniaque est un prisme rhomboïdal droit ; les faces secondaires *a*, *e*, *o*, *g*, *h* (fig. 1 et 2), dans leur rapport réciproque et avec les primitives, sont

indiquées dans la figure au moyen de laquelle on peut en calculer l'inclinaison.

Les cristaux sont allongés tantôt dans le sens des faces latérales *M*, *M* du prisme, tantôt dans le sens des surfaces *a* (fig. 2).

M à *M* dans l'hyperchlorate de potasse, 103° 58 $\frac{1}{4}$.
» » l'hypermanganate de potasse, 103° $\frac{15}{12}$.
» » l'hyperchlorate d'ammoniaque, 102° 20.
» » l'hypermanganate d'ammoniaque, 103° $\frac{11}{12}$.
a à *a* dans l'hyperchlorate de potasse, 101° 19 $\frac{1}{3}$.
» » l'hypermanganate de potasse, 101° 40 $\frac{1}{3}$.
» » l'hyperchlorate d'ammoniaque, 102° 4 $\frac{5}{6}$.
» » l'hypermanganate d'ammoniaque, 102.

La forme des cristaux de l'hypermanganate d'argent est un prisme rhomboïdal oblique (fig. 5 et 6), dans lequel *M'* est incliné sur *M''* de 112° 7', *P* sur *M* de 92° 4', *e* sur *P* de 139° 12'. Ces cristaux offrent beaucoup de faces secondaires dont le rapport entre elles et avec les primitives est indiqué dans la figure au moyen de laquelle on peut facilement calculer les inclinaisons.

La forme des cristaux de l'hypermanganate de baryte (fig. 4) est, sous le rapport des faces primitives et secondaires ainsi que des angles, parfaitement semblable à celle des sulfates de soude et d'argent anhydres. J'ai déjà décrit cette forme dans un Mémoire, et j'ai indiqué les angles. J'ai observé plus tard les surfaces *e* qui n'y sont pas données. (*Poggendorff Annalen*, B. XII, p. 138.)

L'analogie qui se fait remarquer dans la forme des cristaux des hypermanganates et des hyperchlorates de potasse et d'ammoniaque et du sulfate de baryte, de

strontiane et d'oxide de plomb a également lieu entre l'hypermanganate de baryte et le sulfate de soude ou d'oxide d'argent. Il semble que la loi qui régit ces phénomènes, dont j'ai donné des exemples dans plusieurs occasions (*Poggendorff Annalen*, B. XVIII, p. 173), est très-cachée et que sa découverte conduira à calculer les formes des cristaux des substances composées de celles de leurs principes constituans. L'isomorphie des hypermanganates et hyperchlorates est d'une grande importance pour le rapport entre la forme et la composition chimique, parce que la plus grande partie des métaux peuvent être comparés maintenant avec les corps gazeux. Le manganèse étant dans son plus bas degré d'oxidation isomorphe avec la chaux, l'oxide de cuivre, le protoxide de fer, etc., l'oxide de manganèse l'étant avec l'oxide de fer, de chrôme et d'alumine, et comme acide manganique avec l'acide chrômique, sulfurique et sélénique, et comme acide hypermanganique avec l'acide hyperchlorique, on peut comparer les métaux précités, le soufre et le sélénium, avec l'oxigène, le chlore, l'iode, etc.

Considérations *générales sur les Changemens qui s'opèrent dans l'état électrique des corps par l'action de la chaleur, du contact, du frottement et de diverses actions chimiques, et sur les modifications qui en résultent quelquefois dans l'arrangement de leurs parties constituantes.*

Par M. Becquerel.

IIIe Partie. *De la Cémentation et des Altérations que le fer peut éprouver avec le temps dans la terre.*

Chapitre Ier. *Exposé des Phénomènes électriques qui sont produits dans la Cémentation.*

Tous les corps sont remplis de fluide électrique naturel, mais nous ignorons son mode de répartition à l'égard des molécules; nous ne pouvons faire à cet égard que des conjectures. Nous savons seulement d'une manière certaine, que lorsque l'on clive rapidement un cristal, même d'un corps simple, tel que le soufre, chaque partie emporte avec elle un excès d'électricité contraire, dont l'intensité est d'autant plus grande que l'on a élevé davantage préalablement la température. Ne semble-t-il pas résulter de là et de diverses considérations qui ont été exposées dans les deux premières parties de ce Mémoire, que les molécules des corps sont autant de petites piles électriques dont les actions réciproques et continues constituent la force d'agrégation.

Lorsque l'état d'équilibre de ces molécules n'est troublé par aucune cause, toutes les forces électriques se font équilibre; mais quand il éprouve un dérangement quelconque, comme dans le cas où l'on élève la température, il y a alors émission des deux électricités de la part de deux molécules contiguës et recomposition immédiate pour former du fluide neutre. Ces deux actions sont d'autant plus grandes que l'on a diminué davantage la force d'agrégation. Cette électricité, qui devient libre par la dilatation ou la séparation des molécules, avait probablement une destination, et en supposant qu'elle se rattache à la force d'agrégation, on reste dans la limite des probabilités que l'expérience fait naître.

Il résulte de ce même principe que la phosphorescence peut être rapportée à la recomposition des deux électricités émises pendant l'élévation de température. En admettant une unipolarité électrique dans les atomes avec les atmosphères de M. Ampère, on adopte le principe qui est le plus en harmonie avec l'état de nos connaissances en électro-chimie. Je continuerai donc à m'en servir, tant que l'observation ne me forcera pas de le modifier ou de le rejeter.

En partant de ces idées théoriques, ne serait-il pas possible d'expliquer les décompositions qu'éprouvent, de la surface au centre ou du centre à la surface, des masses considérables de granit, de fer spathique et d'autres corps, par un effet analogue à celui de la cémentation, sans que les masses aient cessé d'être solides. Nous sommes conduits par là à rechercher d'abord comment la cémentation peut avoir une origine électrique. Le premier pas à faire est de reconnaître les effets élec-

triques qui ont lieu pendant ce mode d'action, afin de remonter ensuite à l'origine du phénomène. Je prendrai pour exemple le procédé généralement employé pour convertir le fer en acier. Soit un morceau de charbon, conducteur de l'électricité, que l'on fixe par l'une de ses extrémités à un fil de fer qui communique à l'un des bouts du fil d'un galvanomètre et dont l'autre bout est terminé également par un fil de fer; si, au moyen d'une lampe à alcool, on porte au rouge une partie du charbon, ainsi que l'extrémité libre du fer qui est à l'autre bout du fil, et que l'on superpose l'une sur l'autre les deux parties en incandescence, on a un courant énergique qui va du fer au charbon, et dont la direction est la même que celle du courant qui est produit dans la combinaison du fer avec l'oxigène, ou d'une base avec un acide; ce résultat était prévu, puisque le carbone et l'oxigène sont deux élémens électro-négatifs par rapport au fer. Le contact de l'acier et du carbone ainsi que celui du fer et de l'acier à la température rouge, donnent des effets absolument semblables, ce qui semble annoncer une origine commune. Mais peut-on admettre que le contact de l'acier et du charbon et celui du fer et de l'acier donnent lieu à une action chimique analogue à celle qui se passe réellement dans la combinaison du fer et du charbon? Rien ne s'y oppose, puisque le charbon se combine en un grand nombre de proportions avec le fer. Maintenant si on a égard aux principes dont j'ai parlé plus haut, les atomes du carbone ayant une uni-polarité telle que le pôle négatif a une intensité plus grande que celle du pôle positif, peuvent être considérés comme étant eux-mêmes

négatifs; par une raison semblable, les atomes du fer peuvent être regardés comme positifs par rapport aux premiers. Suivant cette manière de voir, les particules de l'acier sont donc formées de la réunion de deux atomes chargés d'électricité contraire.

En partant de là on se rend compte facilement de la cémentation, à l'aide de la chaleur; en effet,

Fig. (1) 4 3 2 1 | 1′ 2′ 3′ 4′

4 3 1′ 2 | 2′ 1 3′ 4 Fig. (2)

2′ 4 1′ 3 | 3′ 1 4′ 2 Fig. (3).

les figures (1), (2), (3) montrent ce qui se passe dans l'arrangement des atomes pendant les premiers momens de la cémentation. Dans la figure (1), les petites sphères 1, 2, 3, 4 représentent les atomes du carbone moins leurs atmosphères; les petites sphères 1′, 2′, 3′ 4′ les atomes du fer moins également leurs atmosphères. A l'instant du contact des atomes 1 et 1′, lequel est suivi d'une combinaison, le premier laisse dégager de l'électricité positive, comme l'indique l'expérience, et le second de l'électricité négative : ces deux électricités sont transmises à leurs atomes respectifs. A la température rouge, et probablement un peu avant quand la force de cohésion est suffisamment détruite pour que les atomes des deux corps puissent jouir d'une certaine mobilité, la cémentation commence aussitôt. Si l'on n'a égard seulement qu'à l'électricité propre aux atomes, on conçoit que l'arrangement de la figure (1) ne durera que quelques instans; car les atomes 1, 2, 3, 4, éprouvant

continuellement entre eux des actions répulsives, ainsi que les atomes 1′, 2′, 3′, 4′, l'atome binaire 1, 1′, en oscillant, sera lui-même décomposé par l'action attractive de 1 pour 2′ et de 1′ pour 2, de sorte qu'après avoir fait une demi-conversion, les atomes prendront l'arrangement indiqué par la figure (2). En continuant le même raisonnement, on arrivera à l'arrangement de la figure (3), et ainsi de suite.

En ayant égard seulement à l'électricité dégagée pendant la cémentation, on arrive encore au même résultat; en effet, les atomes du carbone (fig. 1re) possèdent tous un excès d'électricité positive et ceux du fer un excès d'électricité négative, en raison de la réaction des particules en contact. Aussitôt qu'elles ont acquis une certaine mobilité par l'élévation de température, les répulsions et attractions électriques suffisent pour faire prendre aux atomes les arrangemens indiqués par les figures (2) et (3).

M. Dumas m'a assuré avoir exposé cette théorie dans des cours publics. Je n'en avais aucune connaissance quand j'ai commencé la rédaction de ce Mémoire. Au surplus elle est une conséquence de la manière dont j'envisage les phénomènes de l'attraction, et elle m'a été suggérée par les effets électriques produits dans la cémentation.

Les mêmes principes servent à expliquer la cémentation des batitures de fer sur laquelle M. Berthier, notre collègue, a donné des développemens intéressans. Les effets électriques qui ont lieu dans cette action m'ont encore servi de guide.

Les batitures forment, suivant M. Berthier, un oxide

nouveau qui, d'après la quantité d'oxigène qu'il renferme, doit être rangé entre le protoxide et l'oxide magnétique de la nature. Il se forme toutes les fois que le fer se trouve en contact, à la chaleur blanche, avec un oxide plus avancé. Pour obtenir la cémentation des batitures, notre savant collègue a pris plusieurs creusets brasqués de charbon; il a mis dans chacun cent grammes de batitures pulvérisées, les a remplis de charbon et bien bouchés, puis les a placés dans un fourneau à vent; il les a retirés successivement du feu. Les culots avaient tous pris de la consistance, sans changer de forme, ni diminuer de volume; ils étaient enveloppés d'une couche de fer métallique, et l'oxide qui en occupait le centre n'avait éprouvé ni fusion, ni altération. La couche métallique était d'autant plus épaisse que le creuset était resté plus long-temps au feu. La cémentation du peroxide de fer a été obtenue par le même procédé. Maintenant, si l'on cherche les effets électriques produits pendant la réaction des batitures ou du deutoxide de fer sur le charbon, à la température rouge, on trouve, comme ci-dessus, que ce dernier prend à l'autre l'électricité positive. Ce rapprochement permet d'expliquer la cémentation des batitures, comme celle du fer; ainsi je ne m'y arrêterai pas.

Dans les deux exemples de cémentation que je viens de citer, le transport des atomes ne s'effectue qu'autant que la force de cohésion est suffisamment détruite pour qu'ils puissent osciller autour de leur position d'équilibre ordinaire. Nous voyons cependant journellement dans la terre s'opérer des cémentations qui ont de l'analogie avec les précédentes, sans que la force de cohésion

soit sensiblement diminuée; pour que cet effet ait lieu il faut que la résultante des attractions et répulsions électriques l'emporte sur la force de cohésion.

Les décompositions parasites de Haidinger ou pseudomorphes de Haüy ne sont que des cémentations qui peuvent être obtenues dans quelques cas avec des forces électriques à petite tension.

J'ai dit, dans un précédent Mémoire, que pour obtenir le sulfure d'argent cristallisé en octaèdres, il fallait commencer par former le double hypo-sulfite de potasse et d'argent et le soumettre ensuite à une décomposition lente, en faisant arriver de l'oxigène dans la dissolution, avec une pile très-faible qui réagissait en même temps sur l'hypo-sulfite d'argent, en lui enlevant son oxigène; que ces deux actions donnaient naissance à un hypo-sulfate de potasse et à un sulfure d'argent cristallisé en octaèdres dans l'espace d'un mois. Maintenant, si l'on ralentit encore l'action des courans, par un procédé que j'indiquerai en exposant les composés électro-chimiques que l'on peut obtenir avec l'argent et les autres corps, il se produit un autre effet : le fil d'argent qui se trouve dans le tube positif, où est le double hypo-sulfite, est recouvert d'abord de cristaux qui paraissent être des prismes droits quadrangulaires terminés de chaque côté par des sommets. Dans le premier cas, ces cristaux sont redissous à fur et mesure que le double hypo-sulfite qui est en dissolution se décompose; tandis que, dans le second, les cristaux ne changent pas de forme, quoiqu'ils soient eux-mêmes décomposés. Voici ce qui se passe dans ce cas-là : l'hypo-sulfite de potasse se change en hypo-sulfalte, aux dépens de l'oxigène de l'hypo-sulfite d'argent et

de celui qui lui est apporté par le courant; puis ce nouveau composé est transporté du dedans au dehors par un effet analogue à celui de la cémentation, et vient cristalliser sur la surface des cristaux, sans que ceux-ci aient changé de forme; de sorte que lorsque l'opération est terminée, ces derniers ne renferment plus que du sulfure d'argent, qui est sous une forme différente de celle qu'il affecte ordinairement. C'est donc une véritable pseudomorphose telle que l'on en trouve dans la nature. Ce fait montre que la cémentation peut avoir une origine électrique.

Il me serait facile de présenter différens exemples de cémentation naturelle que l'on peut obtenir avec les courans électriques, mais voulant traiter cette question avec tous les développemens dont elle est susceptible, je prendrai successivement chaque corps, et j'essaierai de montrer les changemens qu'il éprouve dans le cours des siècles, soit par l'action de l'air, de l'eau ou d'autres agens.

Je commencerai par le fer, comme l'un des corps le plus répandus sur le globe.

De la formation spontanée des oxides de fer.

Tout le monde connaît les changemens que le fer éprouve au contact de l'air et de l'eau, il s'oxide et se couvre de rouille; mais l'on ne s'est pas attaché à rechercher toutes les modifications que ce métal éprouve avec le temps quand il est soumis à l'influence de ces deux agens et de diverses causes locales.

On sait cependant que lorsqu'on met dans une cap-

sule de porcelaine de la limaille de fer recouverte d'une couche d'eau très-mince, elle se transforme en peu de temps en hydrate de peroxide, tandis que si la couche est épaisse, il y a formation de l'oxide magnétique de la nature et d'une petite quantité de peroxide avec lequel il est mélangé. La production de l'oxide magnétique, qui est comme on sait une combinaison de protoxide et de peroxide, est due à la lenteur avec laquelle l'oxigène de l'air est communiqué à la limaille; l'eau, comme M. Berthier l'a prouvé, ne sert que de véhicule, puisqu'il n'y a aucun dégagement d'hydrogène. On conçoit de suite que si le renouvellement de l'oxigène est suffisamment lent pour que les molécules de l'oxide ne se heurtent pas pendant leur formation, elles prendront un arrangement régulier. C'est précisément ce qui arrive, comme je vais le montrer.

Il est reconnu que l'on trouve peu d'objets antiques en fer, parce que ce métal ne tarde pas à se réduire en rouille quand il reste long-temps exposé à l'humidité. La décomposition, une fois commencée à la surface, pénètre jusqu'au centre du fer, de sorte qu'il y a transport de l'oxigène comme dans les cémentations ordinaires. C'est ainsi que l'on trouve des masses entières de fer changées en un mélange de fer magnétique et de peroxide sans que l'œil le plus exercé puisse reconnaître dans ces masses des fissures par lesquelles l'oxigène et l'eau aient pu pénétrer. Mais le phénomène suit-il toujours cette marche? a-t-on observé avec assez d'attention tous les fers antiques pour être assuré qu'il ne se forme que de la rouille pulvérulente ou du fer magnétique? Les faits suivans vont répondre à ces deux questions.

J'ai trouvé il y a un an, dans les fondations d'un vieux château dont la construction remonte au VIII[e] ou IX[e] siècle, plusieurs morceaux de fer de 4 à 5 décimètres de longueur et de 5 centimètres de largeur presque entièrement décomposés. Ils sont formés de fer hydraté et de fer magnétique et de quelques parties de fer encore à l'état métallique ; plusieurs portions offrent une texture lamelleuse. Si l'on détache, à l'aide d'un instrument tranchant, quelques-unes de ces lames, on trouve sur leurs surfaces deux espèces de cristaux ; les plus apparens, qui ont 1 à 2 millimètres de longueur, ont une couleur jaune de rouille. Ils sont aplatis, et leur forme dérive de l'octaèdre régulier. Leur poussière est jaune ; ils renferment de l'eau de cristallisation, se dissolvent dans les acides, et donnent toutes les réactions propres au peroxide de fer. Ces cristaux appartiennent donc à l'hydrate de peroxide. C'est la première fois, je crois, que l'on a observé cristallisée cette substance. Sous ces cristaux en sont placés d'autres de fer oligiste irisé qui, vus au microscope, présentent les faces de la variété binoternaire de Haüy, et dont l'aspect est le même que ceux de l'île d'Elbe.

Comment expliquer la formation de ces cristaux ? Le fer oligiste résulte-t-il de la décomposition du fer hydraté qui se forme toujours quand le fer est exposé à l'action simultanée de l'air et de l'eau, ou bien a-t-il été produit immédiatement par des causes locales inconnues ? A la seule inspection des lames, on reconnaît que les cristaux de fer hydraté sont d'une formation postérieure à ceux de fer oligiste, puisqu'ils sont superposés sur ces derniers. Ce fait est incontestable.

Jusqu'ici l'art n'a pu former le peroxide de fer anhydre sans le secours de la chaleur ; pourrait-on y parvenir au moyen des courans électriques? Je l'ignore; mais on conçoit que dans l'exemple précédent ils aient pu exercer une certaine influence. Rappelons-nous que lorsqu'un métal est en contact avec un de ses oxides ou un oxide avec un autre oxide, il y a production d'effets électriques, et par suite de courans, toutes les fois que ces corps sont mouillés simultanément par un liquide capable de réagir chimiquement sur l'un d'eux seulement. Cela posé, quand un morceau de fer est déjà recouvert en quelques parties de peroxide hydraté, et qu'il est exposé à l'action de l'air et de l'eau, son oxidation marche plus rapidement, parce que le fer devient alors le pôle positif d'une petite pile, dont l'action continue jusqu'à ce que tout le fer soit changé en hydrate de peroxide ou en oxide magnétique, suivant que l'air est renouvelé plus ou moins vite. De plus, tout porte à croire que les lames de fer trouvées dans les ruines du vieux château ont d'abord été changées en oxide magnétique, puisque les fissures dans lesquelles sont déposés les cristaux proviennent de la décomposition. Ces cristaux sont donc d'une époque postérieure. D'après cela, il faut donc que l'eau et l'air en pénétrant très-lentement entre les fissures aient réagi sur les parties de fer non encore altérées dont on retrouve des traces en broyant les lames; les molécules se formant pour ainsi dire une à une, rien ne s'oppose alors à ce qu'elles prennent un arrangement régulier; mais comme dans les mêmes circonstances les petites piles formées par le fer, l'oxide magnétique et l'eau doivent réagir infailliblement sur

l'hydrate de peroxide qui est à l'état naissant, on conçoit que la décomposition puisse avoir lieu; l'eau se porte sur le fer, et le peroxide sur l'oxide magnétique. Quand tout le fer est à peu près recouvert d'oxide, l'action de la pile devient insensible, et l'hydrate de peroxide cristallise sur le peroxide, comme on l'observe effectivement.

Dans un autre Mémoire, j'examinerai les altérations que les minerais de fer et les combinaisons de ce métal avec d'autres corps sont susceptibles d'éprouver avec le temps de la part d'actions très-lentes non encore décrites.

Sur *la Préparation de la Potasse caustique;*

Par J. Liebig.

La préparation de la potasse caustique est une opération bien connue; mais il est intéressant et utile pour beaucoup de personnes de fixer leur attention sur une circonstance d'où dépend la caustification du carbonate de potasse : c'est l'eau qui, dans cette opération, joue le rôle principal.

Si l'on dissout 1 partie de carbonate de potasse pur, ou même de potasse ordinaire, dans 4 parties d'eau, et que l'on fasse bouillir la dissolution avec de la chaux éteinte, la potasse ne perd pas la moindre quantité d'acide carbonique; elle ne devient pas caustique, soit qu'on augmente la quantité de chaux dans tel rapport que l'on voudra, ou que l'on fasse bouillir long-temps.

Que l'on prenne alors le même rapport, c'est-à-dire,

1 partie de carbonate de potasse et 4 parties d'eau, que l'on ajoute 1 partie de chaux nouvellement cuite et délitée, et que l'on fasse bouillir pendant quelques minutes, on verra, comme on l'a déjà dit, qu'une portion filtrée et mêlée avec de l'acide hydrochlorique, fait une vive effervescence. Si maintenant on ajoute peu à peu au mélange 6 parties d'eau, l'on trouvera que sans faire bouillir davantage, l'alcali perd de plus en plus de son acide carbonique, et qu'après l'addition de la dernière portion d'eau, la potasse est entièrement caustique. Si l'on ajoute l'eau tout d'un coup, la potasse devient très-promptement caustique.

Cette particularité s'explique en ce que la potasse caustique concentrée enlève l'acide carbonique à la chaux. On peut facilement se convaincre de ce fait en faisant bouillir quelques minutes de la craie pulvérisée avec de la potasse concentrée, libre de tout acide carbonique. La lessive filtrée versée dans l'acide muriatique produit une effervescence très-vive.

Pour préparer la potasse pure ou caustique, on doit dissoudre le carbonate de potasse dans au moins 10 parties d'eau. On fera très-bien, d'après Berzélius, d'ajouter successivement la chaux éteinte par petites portions, jusqu'à ce que celle qui a été mise précédemment se soit changée en une poussière sableuse, se déposant facilement. On perd alors d'autant moins de potasse que le carbonate de chaux, qui reste dans cet état, se lave parfaitement et très-facilement avec un peu d'eau. Si l'on prend la quantité d'eau mentionnée (une plus considérable est encore mieux), il faut employer au plus 2 parties de chaux vive sur 3 parties de carbonate de

potasse. Alors on n'a pas besoin, même pour les plus grandes quantités que l'on emploie rarement, de faire bouillir au-delà de quelques minutes à une heure.

Production *de l'Acide iodique en traitant l'Iode par l'Acide nitrique.*

O'Connel, auquel on doit cette observation, met dans une retorte une partie d'iode avec quinze d'acide nitrique fumant, et porte le mélange à l'ébullition. A mesure que l'iode se volatilise et se condense sur les parois du vase, on le fait retomber dans le liquide en agitant la retorte. Quelque temps après, on voit se précipiter de petits grains cristallins blancs, et l'on soutient l'ébullition jusqu'à ce qu'il ne reste plus que peu d'iode. On évapore dans une capsule de porcelaine pour séparer l'acide nitrique; mais comme il en reste, après cette première évaporation, avec l'acide iodique, on en dissout le résidu dans l'eau, et on procède à une nouvelle évaporation; on répète la même opération plusieurs fois, et alors l'acide iodique se présente en une masse cristalline blanche, qui est quelquefois rougeâtre. L'acide ainsi obtenu possède toutes les propriétés de l'acide iodique préparé par d'autres procédés. M. Liebig a vérifié l'observation de O'Connel, mais il pense que le procédé, à cause de la grande quantité d'iode qui se volatilise, n'est pas avantageux pour la préparation de l'acide iodique.

M. Sérullas vient de reconnaître qu'en traitant l'iode par l'acide nitreux, au lieu de l'acide nitrique, on le convertit beaucoup plus facilement en acide iodique.

Procédé *pour étendre à volonté les Bouteilles de Caoutschouc ;*

Par M. Mitchell.

On ramollit les bouteilles de caoutschouc (celles qui toutefois n'ont aucun dessin, sans quoi elles se fendent) en les laissant de 10 à 24 heures dans de l'éther pur, et on les enfle, mais avec certaines précautions. Le souffle est-il trop précipité, elles s'élargissent inégalement; si au contraire il n'a lieu qu'à de longs intervalles, elles s'étendent d'une manière uniforme, et à un point tel qu'elles deviennent entièrement transparentes et s'élèvent dans l'air lorsqu'on les a remplies d'hydrogène. Si l'on en fait sortir l'air, les bouteilles conservent leur contractilité; mais si on les fait sécher auparavant, elles restent distendues.

Cette extension des bouteilles de caoutschouc réussit facilement, et on peut leur donner une forme parfaitement sphérique. On choisit de petites bouteilles, et on a soin que le col ne soit pas aussi amolli que les autres parties en le laissant s'élever au-dessus de l'éther, sans quoi la bouteille se déchire facilement. On l'attache alors à un tube de laiton garni d'un robinet, et on l'enfle lentement par intervalles jusqu'à ce qu'elle ait acquis l'extension voulue.

Sur *les Combinaisons produites par l'action du chlore sur l'alcool, l'éther, le gaz oléfiant et l'esprit acétique.*

Par Justus Liebig.

La formation et la composition du liquide huileux qui résulte de l'action du chlore sur l'alcool a occupé récemment l'attention de plusieurs chimistes. Je ne citerai que MM. Morin et Pfaff dont les travaux ont eu pour but d'éclaircir ce sujet.

Dans ces travaux une même circonstance a été la cause qu'on n'a pas atteint le but qu'on s'était proposé, c'était la supposition sur l'invraisemblance de laquelle Berzelius s'est plusieurs fois prononcé, savoir : que le corps provenant de l'alcool est identique avec celui qu'on obtient par le chlore et le gaz oléfiant.

En comparant les propriétés physiques de ces deux corps, il est impossible de ne point reconnaître la différence de leur composition, car il n'y a peut-être pas deux liquides dans lesquels elle soit plus marquée.

Il suffit aussi de comparer les propriétés physiques de l'huile du gaz oléfiant avec celles du liquide huileux, provenant de l'action du chlore sur l'éther, pour se persuader que Morin a conclu à tort que ces deux produits sont identiques avec celui qui résulte de l'alcool et qu'on connaît sous le nom d'éther chlorique.

L'huile des Hollandais possède une odeur douce, pénétrante et agréable avec une saveur analogue; elle

n'est pas décomposée lorsqu'on la lave avec une dissolution concentrée de potasse ; et mêlée à de l'acide sulfurique, on peut la distiller, sans qu'elle éprouve la moindre altération.

Le liquide huileux provenant de l'alcool (l'éther chlorique) possède une odeur complètement différente ; sa saveur est brûlante, pénétrante, très-désagréable, comme celle du camphre, et ce corps est décomposé avec facilité par l'hydrate de potasse même à froid. Le produit de cette décomposition est un autre corps huileux et une matière brune résineuse qui reste combinée à la potasse.

Mêlé à froid à de l'acide sulfurique, il dégage d'abondantes vapeurs d'acide hydrochlorique ; si on chauffe ce mélange, il devient noir, et l'acide sulfurique prend une consistance gélatineuse à cause du charbon qui s'en sépare.

La pesanteur spécifique et le point d'ébullition sont aussi tout différens dans l'huile des Hollandais et l'éther chlorique.

Dans le cours de ce travail j'aurai encore l'occasion de signaler plus précisément la différence de ces divers produits ; c'est pourquoi je me contente ici de citer ceux que plusieurs chimistes ont observés dans la préparation de l'éther chlorique. Thenard, et avant lui Berthollet (Mémoire d'Arcueil, t. 1, p. 148, 151), fait mention de la formation d'acide acétique. Pfaff (Schweigger Seidel Jahrbuch, t. 55, p. 204) a reconnu parmi les produits de la décomposition de l'alcool par le chlore, la présence de l'éther acétique. D'après Gmelin (Lehrbuch), il se forme, lorsqu'on expose à la lumière l'éther

chlorique avec du chlore, du moins à en juger par l'odeur, le chlorure de carbone solide de Faraday. Despretz regarde l'éther chlorique comme une combinaison de 1 vol. de chlore et de 2 vol. de gaz oléfiant. Robiquet et Colin ont fait ressortir la différence de l'huile des Hollandais et de l'éther chlorique, mais ils regardent le second comme identique avec le corps huileux qui provient de l'éther en le traitant par le chlore.

Les idées erronées et contradictoires qu'on a émises sur la nature de ces corps et en général sur la décomposition de l'alcool par le chlore m'ont engagé à plusieurs reprises à entreprendre quelques recherches à ce sujet. Mais la multiplicité des produits que j'ai vu naître, aussi bien peut-être que la fausse méthode que j'avais suivie, furent cause que je ne les poussai pas plus loin.

Dans le dessein de me mettre bien au fait de ces divers phénomènes, je cherchai avant tout à me procurer une exacte connaissance des corps qui pouvaient se produire le plus vraisemblablement par l'action compliquée du chlore, action qui tend, soit à enlever de l'hydrogène, soit à oxigéner.

D'après cette manière de voir, il me paraissait extrêmement probable que l'éther oxigéné décrit par Dobereiner jouait un rôle dans la décomposition de l'alcool. J'ai ensuite entrepris des recherches sur l'huile des Hollandais, et j'ai été conduit par le calcul, fondé sur l'analyse entièrement erronée de Mateucci de l'esprit acétique, à regarder ce corps comme un des produits de cette décomposition. C'est ainsi que j'ai été engagé à faire des expériences sur l'esprit acétique.

Parmi ces recherches, je ne cite préalablement que

celles qui avaient pour objet l'examen de la nature de l'éther oxigéné, parce que dans le cours de ce travail je n'aurai plus occasion d'y revenir.

Éther oxigéné.

La manière dont se produit ce corps, l'état sous lequel il se présente et sa composition, tels que les a décrits Dobereiner, devaient suggérer l'idée que cette substance naîtrait facilement de l'action oxidante du chlore sur l'alcool et que même peut-être on le trouverait contenu dans l'éther chlorique. J'avais admis cette hypothèse comme très-vraisemblable; mais je reconnus plus tard, et à mon regret, que je m'étais trompé.

Pour préparer cet éther oxigéné on fit, en observant les proportions prescrites de Dobereiner, un mélange d'alcool absolu, d'acide sulfurique et de manganèse, puis on chauffa doucement. Les produits volatils furent conduits à travers un long tube de verre et pouvaient être complètement condensés.

Le premier effet de la chaleur fut de faire entrer subitement le mélange en ébullition. Il se dégagea d'abondantes vapeurs blanches et épaisses qui se condensaient en deux liquides distincts; l'un d'eux, en quantité la plus petite, se rassembla au fond en gouttes huileuses.

C'est ce liquide que Dobereiner a nommé éther oxigéné *pesant* (Schweigger, Journal, t. 32, p. 269), et qui soumis à une analyse avec de l'oxide de cuivre lui a donné :

37,50 carbone,
6,95 hydrogène,
55,55 oxigène.

On sait que Gay-Lussac a répété l'expérience de Dobereiner, et qu'il a conclu des siennes que cette matière n'est autre chose que l'huile douce de vin connue depuis long-temps.

Dobereiner n'a point admis cette conclusion; il chercha, par de nouvelles expériences, à prouver que sa nature diffère essentiellement de celle de l'huile de vin.

Dans l'analyse des corps organiques, on ne détermine pas, comme on sait, directement la quantité d'oxigène, on la déduit comme complément du poids des élémens trouvés.

Dans son analyse de l'éther oxigéné, Dobereiner a suivi la même méthode : lors même qu'il aurait supposé que ce corps était de l'huile de vin, il n'aurait pu, à cette époque, y soupçonner la présence de l'acide sulfurique. Mais maintenant qu'il est prouvé que l'huile de vin contient de l'acide sulfurique, il est bien facile de décider la différence ou l'identité de l'éther oxigéné et de l'huile de vin.

En comparant en effet l'analyse de l'éther oxigéné avec celle de l'huile de vin, on y trouve une ressemblance frappante. Dobereiner indique dans le premier 55,55 p. c. d'oxigène, et dans l'autre on a trouvé précisément 55,614 d'acide sulfurique. Voilà déjà une preuve de la justesse des expériences de M. Gay-Lussac; une autre preuve la met hors de doute : c'est que l'éther oxigéné traité par le carbonate de baryte et de l'eau dis-

paraît entièrement, et on obtient par l'évaporation du liquide, des cristaux de sulfovinate de baryte parfaitement bien caractérisé.

En outre, l'odeur et la saveur de l'éther oxigéné sont absolument les mêmes que celles de l'huile de vin.

Dobereiner observe dans une autre note (Schweigger, vol. 34, p. 124), qu'on obtient pour produit de la distillation d'un mélange d'acide sulfurique, d'alcool et de manganèse, 1° de l'éther oxigéné pesant, 2° un liquide contenant de l'eau, de l'acide acétique et de l'alcool. Quand on sépare les deux liquides et qu'on soumet l'éther oxigéné pesant à la distillation, on obtient pour produit un nouveau liquide qu'il appelle *éther oxigéné léger*.

Il est à regretter que Dobereiner nous ait laissé complètement ignorer les propriétés de ce nouvel éther; excepté son odeur, il ne nous a donné ni la densité, ni le point d'ébullition, enfin aucun autre caractère. C'est un tort : si la véracité de Dobereiner n'était point si connue, on ne pourrait jamais trancher la question, puisqu'en ne donnant pas les caractères du corps qu'il a découvert, il se serait comme réservé de pouvoir répondre qu'on n'a pas travaillé sur le même corps que celui qu'il a obtenu.

Dans une notice postérieure, Dobereiner décrit (Schweigg. Journ., t. XXXVIII, p. 327) une nouvelle propriété de l'éther oxigéné dans l'intention de démontrer que ce corps diffère essentiellement de l'huile de vin. Mais il nous laisse dans une complète incertitude si cette propriété appartient ou à de l'éther oxigéné pesant ou à de l'éther oxigéné léger.

« Si l'on mêle au liquide qui surnage sur l'éther oxigéné « pesant une dissolution alcoolique de potasse, et qu'on « expose le mélange au soleil ou qu'on le porte à l'é- « bullition, l'éther se change en une résine brune jau- « nâtre que l'addition de l'eau précipite en flocons, « phénomène qui n'appartient ni à l'huile de vin ni à « l'éther sulfurique traités de la même manière. »

Je répète que Dobereiner n'a fait cette expérience sur aucun de ces deux éthers oxigénés, mais bien avec le liquide qui surnage sur son éther oxigéné pesant, et dans lequel il avait reconnu antérieurement la présence d'acide acétique et d'alcool.

Il est inutile de faire remarquer que l'expérience dont on vient de parler, faite sur l'éther oxigéné pesant qu'on a prouvé être du sulfate d'hydrogène bicarboné hydraté, ne donne pas d'autre résultat que celui qu'on peut prévoir d'après sa composition.

J'ai distillé le liquide qui surnage sur l'huile de vin sur une grande quantité de chlorure de calcium; en ajoutant de l'eau au produit, il s'en est séparé un liquide éthéré léger qui n'avait point réellement l'odeur et la saveur de l'éther sulfurique; mais en multipliant les lavages avec de l'eau, il acquit toutes les propriétés de cet éther.

Ce liquide éthéré léger, comme on vient de le dire, ne pouvait être méconnu pour de l'éther sulfurique; à ces propriétés qui l'en rapprochent vient s'ajouter celle de ne point donner de matière résineuse lorsqu'on l'expose mêlé avec de la potasse à l'action de la chaleur ou de la lumière. Ainsi il paraît suffisamment démontré que l'éther oxigéné pesant, non plus que l'éther léger, n'existent pas comme tels, mais qu'ils sont

des produits dont le procédé même qui les a fournis indique par avance la formation.

Cependant la production du corps résineux que Dobereiner a observée est un fait facile à constater, mais elle n'appartient point aux corps auxquels Dobereiner l'a attribuée comme caractère.

En effet, le liquide qui surnage sur l'huile de vin et dont on a séparé l'éther sulfurique possède une réaction acide; il contient une substance volatile d'une odeur très-désagréable, qui est plus prononcée encore par l'addition d'une dissolution de potasse. Ce corps volatil est encore contenu dans l'eau qui a servi au lavage et à la séparation de l'éther sulfurique. En chauffant le liquide avec de la potasse, il s'en précipite par l'addition d'eau, puis d'acide sulfurique dilué, un corps résineux en flocons brunâtres.

C'est donc à tort qu'on donnerait le nom si caractéristique d'éther oxigéné à cette substance dont on ne connaît que l'odeur et le produit de décomposition dont on vient de parler.

Dobereiner a aussi observé la formation de ce corps lorsqu'il a mis en contact avec l'air du noir de platine humecté avec de l'esprit de vin. Dans mes expériences sur le noir de platine, j'ai été de même frappé de la formation de cette substance; si je n'ai point fait alors mention des expériences de Dobereiner, c'est parce que je n'en avais point eu connaissance.

En comparant l'odeur désagréable, suffoquante, et cependant peu pénétrante de cette substance, aussi bien que sa réaction acide, avec les propriétés de l'acide lampique qui se produit dans la combustion lente de l'éther

ou de l'alcool, la ressemblance est si complète qu'on est porté à les regarder comme identiques. Dans tous les cas, si, ce que je ne pense pas, cette matière était un corps nouveau, elle demande de plus amples recherches.

Action du chlore sur l'alcool.

Si l'on fait passer du chlore dans de l'alcool, il s'en sépare, comme on sait, une liquide oléagineux et pesant; on en obtient encore une certaine quantité en ajoutant de l'eau au liquide surnageant.

Ce corps huileux diminue considérablement lorsqu'on l'agite avec de l'eau à plusieurs reprises.

Le corps qui reste après le lavage et qui ne paraît plus se dissoudre dans l'eau, est ce qu'on appelle ordinairement éther chlorique.

On obtient immédiatement ce corps dans ce dernier état en distillant ensemble de l'alcool, de l'acide sulfurique, du manganèse et du sel marin. La quantité du produit que donne ce procédé est fort peu de chose en comparaison de celle des matières employées.

Dans l'absorption du chlore par l'alcool, on observe qu'elle est au commencement très-rapide, et que la liqueur s'échauffe; mais elle diminue à mesure que le liquide se sature d'acide hydrochlorique formé par l'action décomposante du chlore. Au moment où le liquide est entièrement saturé d'acide, l'absorption cesse, et il se colore en jaune ou en vert d'herbe.

On observe encore qu'en prenant un alcool plus pur, la quantité du liquide huileux qui se précipite est moindre; et dans le cas où l'on emploie de l'alcool

absolu et du chlore qui a passé sur du chlorure de calcium, le liquide huileux ne se sépare plus.

On voit aisément que la cause de cette séparation est dans l'insolubilité du nouveau produit dans l'eau de l'alcool saturée d'acide hydrochlorique.

Lors même que l'alcool a absorbé assez de chlore pour se colorer, la décomposition est loin d'être achevée.

Si l'on chauffe doucement cette liqueur jaune ou verte, elle se décolore aussitôt, et entre quelquefois dans une subite et vive ébullition. Elle dure pendant quelques instans; il se dégage du gaz hydrochlorique et une quantité notable d'éther hydrochlorique que l'on peut condenser dans un récipient entouré de glace. Lorsqu'on a chauffé assez long-temps pour qu'il ne se dégage plus d'acide hydrochlorique gazeux, la liqueur peut reprendre une grande quantité de chlore, et il se forme de nouveau une quantité d'acide muriatique correspondante. Cela continue jusqu'à ce que la liqueur soit de nouveau saturée d'acide, époque à laquelle cesse encore l'absorption du chlore et où se montre la couleur jaune ou verte : en chauffant encore, on obtient la même série de phénomènes que précédemment.

Il est clair qu'on abrège beaucoup l'opération en tenant le liquide constamment chaud pendant que le chlore le traverse. Il en résulte aussi qu'on n'avait point encore atteint la parfaite décomposition de l'alcool, car on ne l'avait point poussée jusqu'à ce qu'il cessât de se former de l'acide hydrochlorique.

Je chercherai à faire voir dans ce qui va suivre que dans la complète décomposition de l'alcool, le chlore en sépare l'hydrogène et le remplace. Il se forme une com-

binaison de chlore, de carbone et d'oxigène que j'appellerai, faute d'un nom plus convenable, *chloral*. La composition de ce mot est, comme on voit, calquée sur celle du mot *éthal*.

Préparation du chloral.

Nos appareils ordinaires, dits appareils de Woulf, dont on se sert pour saturer de gaz un liquide qui ne l'absorbe pas avec avidité, sont très-imparfaits, du moins ils ne peuvent pas servir à la décomposition complète de l'alcool. J'ai employé pour ces expériences un appareil particulier très-commode dans d'autres applications. Il est inutile de donner l'explication de la figure qui le représente. Tout le monde s'en rend compte à la simple inspection. Le tube large a environ 5/4 de pouce de diamètre, et peut contenir dans toute sa capacité une livre et demie d'eau. La première idée de se servir de tubes longs pour l'absorption des gaz appartient comme on sait à M. Gay-Lussac.

On remplit à moitié le grand tube avec de l'alcool absolu qu'on introduit par le petit tube vertical qui doit être assez large pour qu'on puisse y adapter un bouchon de liége.

On fait passer du chlore *sec* dans l'alcool ; comme il s'échauffe au commencement, il faut continuellement refroidir le tube en y faisant tomber un courant d'eau, ou en l'entourant de papier mouillé qu'on change de temps en temps.

Si l'on néglige au commencement de l'opération de refroidir l'alcool, chaque bulle de chlore produit dans

le liquide une flamme jaune, et l'alcool se noircit par du charbon qui s'en sépare.

Dès qu'on s'aperçoit que l'absorption du chlore se ralentit ou que le liquide se colore en jaune, on place sous le tube incliné un fourneau avec quelques charbons, et l'on continue à faire passer du chlore aussi long-temps que l'on voit se dégager du gaz hydrochlorique à l'extrémité opposée de l'appareil. On s'en assure en ôtant le flacon d'eau dans lequel plonge le dernier tube. Dans tout le cours de l'opération on ne peut se dispenser de ce vase, parce que la quantité d'acide hydrochlorique produit est trop grande pour pouvoir la laisser se perdre. A la fin de l'opération, quand le dégagement de l'acide hydrochlorique diminue, l'alcool doit être tenu toujours près de son point d'ébullition. On voit d'après la disposition de l'appareil que les vapeurs qui se forment lorsqu'on chauffe le tube ne sont pas perdues; elles se condensent à la partie supérieure de ce tube et dans le petit tube de communication pour retomber et se joindre à la masse.

Pour indiquer à peu près combien de temps il a fallu pour décomposer entièrement 8 onces d'alcool, il suffira de dire qu'il m'a fallu onze ou treize des courtes journées de novembre. Pendant ce temps on a dû renouveler 8 à 10 fois le mélange à chlore. Chacun d'eux pouvait peser 2 livres.

Parmi les produits qui se volatilisent dans la décomposition de l'alcool, je n'ai remarqué que de l'éther et de l'acide hydrochloriques. Je n'ai observé aucunes traces d'acide carbonique, d'acide acétique ou d'éther acétique.

A mesure que la décomposition de l'alcool s'avance, sa consistance augmente et son point d'ébullition s'élève graduellement. En laissant refroidir à la fin de l'opération, on a un liquide de consistance syrupeuse et très-dense, lequel, après quelques jours de repos, se prend en une masse cristalline molle et parfaitement blanche. Cette masse se compose de chloral combiné à de l'eau et mélangé avec une petite quantité d'alcool non décomposé, et qui retient des traces d'acide hydrochlorique.

Afin de priver le chloral de ces corps et de l'avoir parfaitement pur, on fait fondre la masse cristalline dont on vient de parler; on la mêle alors avec 4 ou 5 fois son volume d'acide sulfurique concentré, en ayant soin d'agiter vivement. Le chloral se rassemble à la surface de l'acide sulfurique sous forme de liquide incolore et transparent; une douce chaleur favorise cette séparation du chloral.

On enlève le chloral avec une pipette bien sèche, on le mêle de nouveau à trois ou quatre fois son volume du même acide concentré.

Après l'avoir séparé de nouveau, on le distille sur de la baryte caustique, ou bien sur de la chaux qu'on a d'abord éteinte puis fortement calcinée. Par ce moyen on obtient du chloral assez pur; mais il ne l'est point tout-à-fait, car il retient toujours des traces d'eau et d'alcool qu'on n'en peut séparer qu'en le traitant à plusieurs reprises par de l'acide sulfurique.

Dans ce lavage avec l'acide sulfurique on n'observe ni changement de couleur ni production de chaleur.

Les opérations qu'on vient de décrire doivent être faites en vases clos. Quand on se sert d'acide sulfurique

contenant plus d'une proportion d'eau, il faut séparer de suite le chloral qui se rassemble à la surface. En négligeant cette précaution on voit tout-à-coup le chloral se changer en une masse blanche insoluble dans l'eau et l'alcool, et qui ne possède plus aucune des propriétés du chloral. En général, si on est incertain sur le degré de concentration de l'acide sulfurique, il faut faire cette séparation aussi vite que possible.

Pour voir si par l'action du chlore sur l'alcool il se formait encore d'autres produits que ceux que j'ai cités, j'ai examiné l'acide sulfurique qui avait servi pour la purification du chloral, mais il ne contenait, à part des traces d'alcool et d'acide sulfovinique, rien qui pût confirmer cette supposition. Neutralisé avec du carbonate de baryte, ce liquide fournit une petite quantité de sulfovinate de baryte très-bien cristallisé.

Propriétés du chloral.

D'après ce qui précède, le chloral se présente comme un liquide clair et transparent, sans couleur, gras au toucher, qui tache le papier à la manière des huiles grasses; mais ces taches disparaissent en peu de temps.

Sa densité à 18° est 1,502; il bout à 94° c., et distille sans éprouver d'altération.

Son odeur est pénétrante, provoque le larmoiement; sa saveur est comme nulle ou un peu grasse. Il se dissout dans l'eau facilement en grande quantité et sans résidu. En en laissant tomber quelques gouttes dans l'eau, il se précipite à l'instant au fond du vase sous forme d'un liquide oléagineux; mais en chauffant légèrement, ces

gouttes se dissolvent de suite. La dissolution du chloral dans l'eau n'a point de saveur prononcée, mais l'odeur caractéristique se retrouve de suite lorsqu'on chauffe la dissolution. Le liquide ne possède pas une réaction acide; en y versant du nitrate d'argent, il n'y a point de précipité de chlorure d'argent. Lors même que la dissolution concentrée du chloral dans l'eau est soumise à l'ébullition avec de l'oxide rouge de mercure, on n'observe aucun changement.

Ces expériences prouvent, comme on le verra plus tard d'après les produits de décomposition du chloral par les alcalis, que ce corps se dissout dans l'eau sans décomposition.

J'ai indiqué tout à l'heure que le chloral chauffé doucement avec de l'eau se dissout de suite; on observe des phénomènes tout différens quand on met le chloral en contact avec quelques gouttes d'eau. Le chloral s'y combine de suite par l'agitation avec production de chaleur. Quelques instans après, cette combinaison se prend en une masse blanche et cristalline.

C'est cette même masse cristalline qu'on obtient directement en saturant l'alcool par du chlore.

En versant quelques gouttes de chloral dans un flacon sec, les parois du vase se couvrent en quelques instans d'une multitude de cristaux déliés, groupés en étoiles et qui se croisent dans tous les sens : pour cela l'air doit être un peu humide; car si le vase et l'air sont parfaitement secs, il ne se produit rien. Cela prouve que l'oxigène de l'air n'y entre pour rien.

Ces cristaux mis en contact avec de l'eau se changent à l'instant en gouttes huileuses qui s'y dissolvent par la

chaleur sans laisser de résidu. Cette dissolution contient du chloral qui n'a subi dans cette cristallisation aucune altération. On peut donc regarder ces cristaux comme un hydrate de chloral. Mais il a été impossible de détermi-ner son eau de cristallisation.

L'eau a sur le chloral une autre action très-remarquable, car en mêlant au chloral assez d'eau pour former la matière cristalline, et en ajoutant après quelques jours de repos une nouvelle quantité d'eau, ces cristaux se changent entièrement en un corps blanc et floconneux absolument insoluble dans l'eau.

Si le chloral n'est pas parfaitement pur et qu'il contienne un peu d'eau, il devient trouble après quelques jours, et ce même corps blanc s'en sépare. En ajoutant alors de l'eau, le chloral se solidifie entièrement et donne la masse blanche dont on a parlé plus haut.

Le chloral se combine à l'iode, au brôme, au phosphore et au soufre. Il les dissout facilement à l'aide de la chaleur; l'iode avec une couleur pourpre très-riche.

Les oxides métalliques anhydres n'ont pas d'action sur le chloral. On peut le distiller sur de l'oxide de cuivre, de manganèse ou de mercure sans qu'il éprouve la moindre altération. Il se comporte de la même manière avec la chaux, la baryte et la strontiane anhydres. Mais en distillant le chloral avec ces derniers oxides, ce liquide doit être en excès; car chauffés seulement jusqu'à la température de l'eau bouillante dans la vapeur du chloral, ces oxides le décomposent instantanément.

En faisant passer de la vapeur de chloral sur de la chaux ou de la baryte anhydres et chauffées, ces oxides deviennent incandescens; il se dégage de l'oxide de car-

bone, et il se forme un chlorure métallique imprégné d'un charbon léger.

Il est même arrivé quelquefois en rectifiant du chloral sur de la baryte ou de la chaux, qu'au moment où le liquide ne couvrait plus le résidu, toute la masse s'échauffait au point d'être rouge, et restait assez long-temps dans cet état d'incandescence.

La vapeur du chloral en passant sur du fer ou du cuivre portés au rouge, les change en chlorures métalliques; on les trouve couverts d'une couche d'un charbon poreux et brillant; il se dégage dans cette opération de l'oxide de carbone.

Quoique les bases alcalines à l'état anhydre ne décomposent le chloral qu'à l'aide de la chaleur, et seulement lorsqu'elles agissent sur sa vapeur, leur action devient absolument différente sous l'influence de l'eau.

Ces oxides alcalins décomposent le chloral à l'état d'hydrate ou dissous dans l'eau avec la plus grande facilité et avec dégagement de chaleur. On remarque dans cette décomposition qu'il se sépare à la surface ou au fond du liquide un corps oléagineux d'une odeur pénétrante et sucrée. On observe encore qu'une partie de la base se change en partie en chlorure métallique, tandis qu'une autre partie se trouve neutralisée par un acide végétal. Dans cette décomposition on ne remarque point de changement de couleur ni tout autre phénomène qui puisse faire soupçonner la formation d'un quatrième produit, et particulièrement il n'y a point de dégagement de gaz.

Pour être certain que dans cette décomposition il ne se produit point d'acide carbonique, j'ai chauffé un mé-

lange de chloral et d'eau de baryte concentrée et parfaitement claire : les phénomènes se produisaient comme je viens de le dire, mais le liquide resta parfaitement clair et transparent. Après l'expérience, on reconnut qu'il y avait encore une grande quantité de baryte caustique en excès.

Le liquide oléagineux qui résulte de la décomposition du chloral par les alcalis et l'eau est une combinaison nouvelle de chlore et de carbone, et l'acide organique qui se produit en même temps est de l'acide formique.

Pour avoir une vérification de la composition du chloral que donne l'analyse par les produits de sa décomposition, il était indispensable de faire d'abord l'examen du nouveau corps que je viens de désigner comme une combinaison de chlore et de carbone.

Chlorure de carbone.

On obtient cette nouvelle combinaison en distillant un mélange de chloral avec du lait de chaux, de la potasse ou de l'eau de baryte. On obtient une quantité considérable de ce nouveau chlorure de carbone sous forme d'un liquide très-dense, limpide et transparent comme l'eau.

On l'agite à plusieurs reprises avec de l'eau pure, et, après avoir enlevé la plus grande partie de l'eau avec une pipette, on ajoute à ce qui reste six ou huit fois son volume d'acide sulfurique concentré. On distille ce mélange au bain-marie dans un appareil bien sec. De cette manière on obtient le chlorure bien pur et privé d'eau.

J'ai trouvé qu'on peut se procurer facilement ce corps,

et en grande quantité, en distillant de l'alcool très-étendu d'eau avec du chlorite de chaux.

Pour une livre de chloride de chaux et 3 livres d'eau, on prend 2 à 3 onces d'esprit de vin. Comme par la distillation la masse se boursouffle beaucoup, il faut choisir une cornue assez grande. On obtient un poids de chlorure égal à celui de l'alcool employé.

On peut l'obtenir de même et en plus grande quantité encore en distillant de l'esprit pyroacétique avec du chlorite de chaux dans les mêmes circonstances. Il se produit aussi en mêlant à de l'éther chlorique ordinaire une solution de potasse dans l'alcool : en ajoutant de l'eau à ce mélange, le chlorure de carbone s'en précipite.

La production de ce corps par la décomposition du chloral a été pour moi dans le commencement une source de grandes difficultés, car sa ressemblance avec l'huile des Hollandais est telle, qu'une comparaison superficielle les a fait prendre d'abord pour identiques; mais d'après l'analyse élémentaire du chloral, ce corps ne contient point d'hydrogène : néanmoins il paraissait résulter de sa décomposition un produit qui est, comme on sait, très-riche en hydrogène. Un examen plus approfondi a bientôt prouvé que ce corps, qu'on prenait pour de l'huile des Hollandais, ne contenait point d'hydrogène.

L'odeur et les propriétés physiques du chlorure de carbone ont une parfaite analogie avec celles de l'huile des Hollandais ; mais il est plus dense, et son point d'ébullition est moins élevé.

Sa densité à 18° c. est de 1,480. Il bout à 60°,8 c.

Ce chlorure n'est pas inflammable ; cependant en met-

tant dans la flamme de l'alcool une baguette de verre qui en a été humectée, on remarque une flamme jaune et fuligineuse. L'huile du gaz oléfiant s'enflamme facilement dans les mêmes circonstances, et brûle avec une flamme grande et lumineuse dont le bord inférieur se trouve toujours coloré en vert.

Après m'être convaincu de la différence de ces deux corps, il me parut encore probable qu'ils avaient une composition analogue. On regarde ordinairement l'huile du gaz oléfiant comme une combinaison de 1 volume de chlore et 1 volume de gaz oléfiant. Je supposerai donc dans ce chlorure de carbone une combinaison de 2 vol. de chlore et de 1 vol de gaz oléfiant.

Les expériences suivantes ne laissent aucun doute sur la composition véritable de ce corps.

Quand on le fait passer en vapeurs sur du fer ou du cuivre métalliques portés au rouge, il se décompose entièrement. On obtient un chlorure recouvert de charbon, mais point de gaz inflammable. En conduisant sa vapeur à travers un tube de verre chauffé au rouge obscur, on a obtenu de deux grammes de matière 7 c. c. de gaz, qui furent en partie absorbés par l'eau; le reste, qui était de 3 c. c., s'enflammait et brûlait avec une flamme verte. Cette si petite quantité de gaz provenait sans doute de l'humidité adhérente au verre ou retenue par le liquide.

La surface intérieure du tube était noire et couverte d'une multitude de cristaux blancs filamenteux, qui, à en juger par leur odeur, avaient la plus grande ressemblance avec le chlorure de carbone solide de M. Faraday.

En faisant passer la vapeur du chloral sur de la chaux ou de la baryte chauffées au rouge, ces oxides sont changés en chlorures métalliques, du charbon se dépose, et il se forme un carbonate.

Si cette décomposition est faite au rouge faible, on n'obtient aucune trace de gaz inflammable; à une température plus élevée, on obtient du gaz oxide de carbone dont la formation est due à la réaction du charbon déposé sur le carbonate de chaux ou de baryte produit. Cette expérience a été appliquée à la détermination du chlore contenu dans ce corps.

1,425 grammes de chlorure de carbone ont été pesés dans une petite ampoule de verre qu'on a introduite dans un tube fermé à la lampe par une de ses extrémités, de manière que la pointe effilée et ouverte de l'ampoule fût tournée vers le fond du tube. On a rempli le tube de chaux vive pure, grossièrement concassée, puis on a chauffé graduellement jusqu'au rouge obscur.

La place où se trouve l'ampoule ne doit être entourée de charbons ardens que lorsque cette dernière s'est complètement vidée par l'action de la chaleur; on doit surtout avoir le soin, pendant tout le temps que dure l'opération, de ne pas laisser s'échauffer assez cet endroit pour que le liquide entre en ébullition dans l'ampoule; autrement la chaux serait projetée en grande partie hors du tube horizontal. On dissout après cela toute la chaux dans l'acide nitrique étendu d'eau; on filtre la dissolution pour en séparer le charbon, puis on précipite par le nitrate d'argent.

Les 1,425 gramm. ont donné 5,113 gramm. de chlo-

rure d'argent, ce qui représente pour 100 p. 88,55 de chlore.

Dans une autre expérience, 2,105 gr. de matière ont donné7 ,500 gr. de chlorure d'argent, ce qui représente pour 100, 87,82 de chlore.

La moyenne est donc 88,18 de chlore pour 100. Pour déterminer la proportion du carbone, on a fait passer la vapeur de ce corps sur de l'oxide de cuivre porté au rouge, et estimé la quantité d'acide carbonique produit d'après son volume. On ne saurait employer d'autre appareil, parce que l'on ne peut soumettre à la combustion que de très-petites quantités de matière, et voici pourquoi : c'est que la combustion n'a lieu qu'à la surface de l'oxide de cuivre, et qu'il se forme en même temps une grande quantité de chlorure de ce métal, lequel venant à fondre s'oppose à l'action de la couche inférieure d'oxide de cuivre.

Le liquide à analyser enfermé dans une ampoule de verre, on ferme aussitôt à la lampe la pointe effilée qui la termine, puis on la pèse. Cela fait, on coupe cette pointe à 2 ou 3 lignes au-dessus de la hauteur du liquide, puis on la fait tomber en même temps que la pointe coupée dans le tube de combustion, son ouverture en sens inverse de celle de ce tube : on avait mis d'avance un peu d'oxide de cuivre récemment calciné au fond du tube. Presque toujours le liquide est absorbé par l'oxide de cuivre comme par une éponge, et l'ampoule se vide de cette manière, ce qui éloigne tous les inconvéniens qu'on pourrait craindre pendant la combustion. On achève alors de remplir avec de l'oxide de cuivre récemment calciné et refroidi. La longueur

de la colonne d'oxide pouvait être de 12 à 16 pouces.

Après avoir entouré l'extrémité du tube où se trouvait le liquide avec une bande de papier humide, on chauffe l'oxide de cuivre au rouge. Le tube étant rouge dans toute sa longueur, on ôte le papier, mais on ne le remplace par des charbons ardens que lorsqu'on ne remarque plus le dégagement de gaz qui doit se faire très-lentement et de lui-même.

Bien que ces précautions paraissent peut-être assez insignifiantes, elles sont si nécessaires que si on les néglige, cette espèce d'analyse ne donne que des résultats inexacts. J'ai vu plus tard dans les analyses du chloral et de l'huile que j'ai dû faire qu'elles étaient indispensables. On voit d'après cela que la chose principale à éviter, c'est de faire bouillir la liqueur dans l'ampoule.

Voici les résultats qu'on a obtenus :

I.	0,3935 gr. ont donné à	8°	et	27″,9,3‴ B.	83,4 c. c. de gaz.
II.	0,419	5°,6		28	95
III.	0,340	6°		28	74
IV.	0,329	5°		28	71,5

D'après ces analyses, le chlorure de carbone se compose de :

	I.	II.	III.	IV.
Carbone.	11.174	12.1565	12.6523	11.73
Chlore.	88.18	88.18	88.18	88.18
	99.354	100.3365	100.8323	99.91

Le chlorure de carbone qui a servi dans les analyses I et II avait été préparé du chloral au moyen de la baryte

caustique ; celui de l'analyse III par la distillation de l'alcool et du chlorite de chaux, et celui de la IVe analyse provenait de l'esprit acétique et du chlorite de chaux.

Pour avoir toute certitude sur l'absence de l'hydrogène dans ce composé, j'ai cherché dans les analyses II, III et IV à recueillir l'eau au moyen du chlorure de calcium. Dans la IIe analyse on obtint 17 milligr. ; dans la IIIe, 18 milligr., et dans la dernière, 16 milligr. La même quantité d'oxide de cuivre fut alors calcinée, et, après le refroidissement, on la traita absolument de la même manière que dans l'analyse organique ; on en obtint 15 milligr. d'eau que l'oxide en se refroidissant avait attirée de l'air.

Si ce corps eût été une combinaison de 2 vol. de chlore et de 1 vol. de gaz oléfiant, on aurait dû obtenir dans la seconde expérience de 0,419 gr. de substance 87 à 88 milligr. d'eau ; mais en soustrayant l'eau hygroscopique on n'a obtenu par le fait que 2 milligr.

Calculés en atomes, ces résultats nous donnent pour la composition théorique de ce corps les nombres suivans :

2 at. de carbone	=	152,875	—	12,13
5 chlore	=	1106,625	—	87,87
		1259,500		100,00

Ce nouveau chlorure de carbone n'est point décomposé par le potassium ; aussi peut-on le distiller sur ce métal sans qu'il s'y manifeste la moindre altération. J'ai vu cependant que le potassium s'est couvert au commencement de quelques bulles de gaz, qui paraissaient

s'augmenter en portant le liquide à l'ébullition. J'ai arrangé un appareil pour recueillir ce gaz dans un tube gradué sur l'eau. Après 2 à 3 jours de contact, il s'était dégagé 13 cent. cub. de gaz, qu'on reconnut pour un mélange de gaz hydrogène pur et d'azote. En recueillant le gaz dans le même appareil, mais sur du mercure parfaitement sec, on n'a obtenu dans 8 jours que 0,007 m. c. de gaz hydrogène. On voit d'après cela que cet hydrogène ne provient que de la décomposition par le potassium de la vapeur de l'eau qui ferme l'appareil. Il reste donc certain que le chlorure de carbone n'est point décomposé par ce métal. Chauffé dans la vapeur de ce chlorure, le potassium s'enflamme avec explosion ; il se forme du chlorure de potassium, et du charbon se dépose.

Les alcalis caustiques ne le décomposent pas. On trouvera pourtant superflu qu'on ait encore fait des expériences sur ce sujet, puisqu'on sait qu'il n'est produit qu'à l'aide de ces corps dans la décomposition du chloral.

L'alcool et l'éther le dissolvent facilement, mais l'eau le précipite de ces dissolutions. Il est de plus un dissolvant du phosphore, du soufre et de l'iode, corps qui n'exercent sur lui aucune action décomposante.

Ce chlorure de carbone liquide possède avec les combinaisons analogues de l'iode et du brôme, une telle ressemblance dans toutes ses propriétés, que je regarde comme très-vraisemblable qu'ils ont la même composition.

Acide formique.

L'autre produit de la décomposition par les alcalis

caustiques est, comme je l'ai déjà dit, un acide organique qui reste dissous en combinaison avec la base employée.

Si l'on emploie l'eau de baryte, il faut, après avoir séparé par la distillation le chlorure de carbone qui s'est formé, précipiter par un courant d'acide carbonique l'excès de baryte, chauffer toute la masse de liquide pour en séparer le carbonate qui y est dissous, filtrer, puis évaporer suffisamment pour déterminer la cristallisation. On obtient des cristaux mêlés avec du chlorure de baryum. En distillant ce sel avec de l'acide sulfurique étendu d'eau, on obtient un liquide acide qui possède toutes les propriétés de l'acide formique faible; si l'on emploie un peu moins d'acide sulfurique qu'il n'en faut pour la complète décomposition du sel, l'acide qui distille est tout-à-fait exempt d'acide muriatique.

La liqueur acide obtenue chauffée avec de l'oxide rouge de mercure en opère la réduction, en même temps qu'il produit une vive effervescence. Il forme avec les bases des sels qui, chauffés avec de l'acide sulfurique concentré, donnent de l'oxide de carbone pur, sans que la liqueur se noircisse.

A propos de l'acide formique, je dois relever quelques erreurs qui me paraissent le mériter, parce qu'elles ont été répétées dans plusieurs ouvrages de chimie.

D'après Göbel, « si l'on dissout de l'oxide de mercure « dans de l'acide formique aqueux, la dissolution, d'a- « bord claire, se prend tout d'un coup en une masse « micacée et brillante, tandis que le sel d'oxidule de « mercure se sépare en prismes à quatre pans. Après « avoir été lavés, ces cristaux sont d'une couleur grise

« noire, brillans, gras au toucher. En les broyant ils se
« réduisent en mercure métallique et en acide formi-
« que ; ils se dissolvent dans l'eau chaude sans la colo-
« rer ; cependant tout le mercure ne tarde pas à se dé-
« poser à l'état d'oxidule et d'oxide, tandis que l'acide
« formique reste en dissolution. »

Après cette description, on s'étonnera d'apprendre que ce prétendu formiate blanc d'oxidule de mercure n'est que du calomel qui se forme toujours dans les circonstances qu'on vient d'énoncer, si l'acide formique contient de l'acide muriatique.

En employant de l'acide formique pur, il ne se produit rien de semblable ; mais dès qu'on y ajoute un peu d'acide muriatique, ces phénomènes reparaissent.

S'il reste démontré que l'acide formique dont Göbel s'est servi était impur, on s'étonnera encore bien davantage de voir avec quelle exactitude l'analyse du sel qu'il avait préparé avec cet acide s'accorde avec la composition théorique.

J'ai dit que l'acide qu'on obtient du sel de baryte par la distillation réduisait l'oxide de mercure, tandis que l'acide formique se changeait en acide carbonique.

Il est clair que s'il s'était formé un autre acide organique, de l'acide acétique par exemple, par la décomposition du chloral au moyen des alcalis, cet acide devrait, après que l'acide formique a été détruit, rester dans la liqueur en combinaison soit à de l'oxide soit à de l'oxidule de mercure. Mais le liquide n'avait point de réaction acide, et les sulfures alcalins n'y montraient pas la moindre trace d'oxide de mercure. Seulement, dans le cas où l'acide était mêlé à un peu d'acide muria-

tique, le liquide restant après la décomposition de l'acide formique a donné des traces de sublimé.

Composition du chloral.

La détermination de la composition du chloral a présenté une grande difficulté. Elle n'était point dans le procédé d'analyse lui-même, car en prenant les précautions que j'ai indiquées dans l'analyse du chlorure de carbone, on peut obvier aux inconvéniens qui se présentent dans celle-ci; mais elle consistait à pouvoir faire accorder les résultats numériques de cette analyse avec les produits de la décomposition et les nombres que donne la théorie; tout dépendait, comme on le pense bien, de la pureté du chloral employé; mais cette pureté, on ne pouvait la reconnaître que par l'analyse même, car comme le chloral se dissout dans la plupart des liquides, dans l'eau, l'alcool, etc., de plus comme il ne prend pas de forme solide, on ne pouvait être sûr qu'on avait réussi à le priver de ces divers corps étrangers à sa composition que si l'analyse indiquait par ses nombres une correspondance avec les produits dans lesquels l'eau et les alcalis se décomposent.

Comme je l'ai déjà dit, on a purifié le chloral de l'eau, de l'alcool et de l'acide muriatique en le lavant à l'acide sulfurique et le distillant sur de la baryte. Comme l'analyse n'était pas satisfaisante, on a repris l'opération dans son entier. Le lavage à l'acide sulfurique ne pouvait éloigner l'acide muriatique, et il est clair que si d'un côté on peut l'enlever par la rectification sur la chaux ou la baryte, il se reforme de l'autre une quantité

d'eau correspondante; il faut donc traiter de nouveau par l'acide sulfurique, et rectifier encore.

C'est de cette manière qu'on a fait les analyses suivantes : les différences qu'elles présentent ont leur explication dans ce qu'on vient de dire; elles se trouvent dans l'ordre dans lequel on les a faites.

I. 0,315 gramm. ont donné à	0°	27″,4‴,5 B.	98 c. c. de gaz.
II. 0,2915	1	27 ,4 ,5	89

0,5045 gramm. ont donné 1g,461 de chlorure d'argent.

III. 0,472 gr. ont donné à	6°,4	27″,7‴,3 B.	158 c. c. de gaz.
IV. 0,360	6 ,4	27 ,8 ,5	120

1g,037 ont donné 2g,925 de chlorure d'argent.

V. 0,341 gr. ont donné à	7°	28″ B.	127 c. c. de gaz.
VI. 0,3265	4	28	122

0,947 gr. ont donné 2g,679 de chlorure d'argent.

Ces recherches donnent pour °/₀ la composition suivante :

	I. II.	III. IV.	V. VI.
Carbone,	20,009	16,654	17,636
Chlore,	69,863	71,269	69,569
Oxigène,	10,128	12,050	12,795

La moyenne de ces résultats donnera :

Carbone,	18,099
Chlore,	70,242
Oxigène,	11,659
	100,000

Calculant ces nombres en atomes, ils s'accordent exactement avec la composition suivante :

9 at. carbone	=	687,933	—	18,37
12 at. chlore	=	2655,900	—	70,09
4 at. oxigène	=	400,000	—	11,54
1 at. chloral	=	3743,833	—	100,00

On voit facilement d'après cette formule que le chloral avec un atome de baryte se transforme entièrement en chlorure de carbone, en acide formique et en chlorure de baryum. Mais comme on peut encore déduire des analyses données, sans forcer les nombres, deux formules différentes dans lesquelles les produits de décomposition seront les mêmes quoique dans d'autres proportions, il m'a semblé indispensable de déterminer, au moins approximativement, le rapport du chlorure de carbone à l'acide formique, ou, ce qui est la même chose, le rapport du chlorure de baryum au formiate de baryte.

A cet effet, j'ai fait bouillir une quantité connue de chloral avec de la baryte caustique et de l'eau; on a séparé l'excès de baryte avec l'acide carbonique, fait bouillir la liqueur et filtré.

Par ce procédé, le chlorure de baryum et le formiate de baryte restèrent dissous dans le liquide. Après avoir évaporé, le résidu sec a été fortement chauffé dans une capsule de platine jusqu'à la décomposition du formiate. La masse calcinée se compose de chlorure de baryum et de carbonate de baryte : on en sépare le premier par l'eau, on évapore cette dissolution jusqu'à siccité, puis

on prend le poids du résidu. Quant au carbonate de baryte, qui avait été produit au moyen du formiate, on l'a dissous dans de l'acide muriatique, et le chlorure de baryum qui s'est formé a été traité et déterminé comme le précédent.

On a ainsi trouvé que 4,130 gr. de chloral donnaient 1,355 de chlorure de baryum, et que la baryte du formiate, changée aussi en chlorure de baryum, pesait 2,920 gr. Le chlore du chlorure de baryum est à celui du chloral dans le rapport de 1 à 6, et la quantité du chlorure de baryum qu'on a produit est à la quantité de formiate de baryte dans le rapport de 1 à 2,15. Bien que cette expérience n'ait pas à mes yeux toute l'exactitude nécessaire, puisque l'on ne saurait garantir la pureté du chloral employé, elle ne m'en paraît pas moins décisive pour en conclure comme il suit la décomposition du chloral.

Si de....	12 chlore	— 9 carbone	— 4 oxigène
on retranche	10	— 4	
Il reste.....	2	— 5	— 4

Ajoutant à ce reste un atome de baryte, c'est-à dire, 1 baryum, 1 oxigène, on obtient 1 chlorure de baryum + 5 oxide de carbone qui, en se combinant avec de l'eau, donnent 2 ½ at. d'acide formique.

D'après cette théorie, le chlore du chlorure de baryum est à celui que renferme le chloral dans le rapport de 1 à 6 ; et le baryum du chlorure de baryum est au baryum que représente le formiate de baryte :: 1 : 2,5

J'ai multiplié les analyses du chloral à tel point, que la différence des résultats auxquels je suis parvenu me laisse dans l'incertitude sur sa véritable composition. Je n'ai préféré la formule précédente que parce qu'il n'y en a point d'autre qui puisse expliquer la décomposition d'une manière plus satisfaisante. Cette incertitude est une suite naturelle de l'impossibilité de pouvoir déterminer avec sûreté le poids atomique de cette classe de composés. Ces incertitudes diminueront à mesure que le temps et les progrès de la science feront connaître d'autres voies d'analyse.

Quant à la formation et la composition du chloral, il est très-probable que beaucoup de corps organiques doivent se comporter à l'égard du chlore comme l'alcool. Je me suis occupé il y a deux ans de l'action du chlore sur plusieurs acides organiques (*Annales de Chimie*, tome XLI, juillet 1829, p. 234), et j'ai trouvé que l'acide acétique concentré donne dans ces circonstances un produit de décomposition volatil et qui affecte très-vivement les yeux. Ces expériences engagèrent plus tard M. Dumas à faire des recherches sur cette décomposition; elles l'ont conduit à décrire la formation d'un acide particulier, qu'il a appelé acide *chloroxalique*. Relativement à ce corps, de l'analyse duquel M. Dumas nous doit encore les détails, il ne me paraît pas douteux, d'après mes propres expériences, que le véritable produit ne lui soit échappé, et qu'il ne nous ait fait connaître qu'un de ceux qui résultent de la décomposition du produit primitif.

Examen du corps blanc que donne la décomposition du chloral.

J'ai déjà annoncé qu'en mêlant du chloral à de l'eau il y a production de chaleur, et qu'il se solidifie en une masse cristalline, laquelle, par une nouvelle addition d'eau, se change en une substance blanche et floconneuse. La formation de ce corps blanc semble dépendre de circonstances particulières. Le chloral récemment préparé ne le donne pas toujours à l'instant où l'on ajoute de l'eau; mais en laissant le chloral en repos pendant quelques jours, le corps blanc ne tarde pas alors à se produire.

En mêlant au chloral moins d'eau qu'il n'en faut pour produire la cristallisation, il se solidifie entièrement, après quelques jours, en une masse très-blanche.

On obtient ce corps blanc directement en mêlant de l'acide sulfurique concentré à de l'alcool qui a été saturé de chlore, et en le laissant en repos pendant quelques heures dans un vase ouvert. Le chloral qui s'est rassemblé à la surface de l'acide se solidifie dans ce cas en une masse blanche dure, ayant l'aspect de la porcelaine. On a dans cette tendance du chloral à se solidifier un moyen très-sûr de savoir si, dans la préparation de ce corps, on est parvenu à la décomposition complète de l'acool. A cet effet, on mélange une petite quantité de cet alcool avec 3 ou 4 fois son volume d'acide sulfurique, puis on l'abandonne à lui-même pendant quelque temps. Dans le cas où le liquide qui surnage sur l'acide n'est pas solidifié entièrement, le traitement par le chlore doit être conti-

nué. Préparé d'après un de ces modes, le corps blanc doit être purifié du chloral excédant ou d'acide adhérent par des lavages réitérés avec de l'eau bouillante ; elle ne le dissout qu'en très-petite quantité. Séché à l'air, il présente une poudre très-blanche et qui possède une odeur faible éthérée particulière.

L'alcool bouillant et l'éther ne le dissolvent pas ; il se volatilise à l'air, quoique très-lentement. L'acide nitrique concentré le décompose difficilement et avec dégagement de gaz.

Distillé avec de l'acide sulfurique concentré, il donne un liquide incolore possédant toutes les propriétés du chloral. Après quelques jours, ce liquide reprend de lui-même l'état du corps blanc et devient solide et insoluble. Cependant dans cette distillation, il paraît s'en décomposer une petite partie, car l'acide sulfurique se noircit, et le produit de la distillation contient de l'acide muriatique. Les mêmes phénomènes se présentent cependant lorsqu'après avoir mêlé du chloral avec de l'acide sulfurique on le soumet à la distillation. Mais la formation de l'acide muriatique et la séparation du charbon n'ont lieu que quand le chloral a distillé en entier ; la décomposition paraît donc se borner à la portion de ce corps que l'acide sulfurique avait dissoute. Si l'on chauffe le corps blanc dans une cornue, il se distille un liquide épais, transparent, analogue au chloral, mais qui, au bout de quelque temps, redevient solide et blanc.

Les alcalis caustiques le dissolvent facilement et le décomposent entièrement. Parmi les produits qui en résultent se trouve l'acide formique et le nouveau chlorure de carbone. Mais la formation de ces corps paraît se mo-

difier suivant la quantité et le degré de concentration de l'alcali. En chauffant ce même corps blanc avec de l'hydrate de potasse sec, je n'ai point obtenu de chlorure de carbone, ou du moins en très-petite quantité. Dans ce cas, il paraît se produire un autre corps qui se dissout dans l'alcali avec une couleur brune. Dans le cas où il y a production de chlorure de carbone par l'addition de la potasse, le liquide reste clair et transparent : dans tous les cas, il y a formation d'acide formique.

L'analyse se fait facilement d'après les méthodes connues. Le chlore a été déterminé par la chaux caustique ; le carbone et l'hydrogène par la combustion avec l'oxide de cuivre.

0,500 gramm. ont donné 1,360 gr. de chlorure d'argent ; ce qui représente 67,102 pour 100 de chlore. 0,300 gr. à 27″ 7‴,5 B. et 6°,4 ont donné 100,6 c. c. d'acide carbonique.

L'oxide de cuivre resté dans le tube, dissout dans l'acide nitrique, et la dissolution traitée par le nitrate d'argent a donné 0,820 gr. de chlorure d'argent, = 67,102 pour 100 de chlore.

0,400 gr. fournirent encore à 7° et 27″ 7‴ B. 143 c. c. d'acide carbonique. Une troisième analyse a donné la même quantité de gaz.

Dans les deux dernières analyses, on a obtenu pour chaque 0,042 gr. d'eau = 10,5 pour 100.

Le corps blanc employé dans les deux premières analyses avait été obtenu du chloral par l'addition d'eau. Dans la troisième on avait décomposé l'alcool par le chlore, puis on y avait ajouté de l'acide sulfurique et laissé reposer le mélange.

En calculant ces résultats pour 100 parties, on a :

I.	II et III.	
17.686	17.603	carbone,
67.102	67.102	chlore,
1.166	1.166	hydrogène,
14.046	14.046	oxigène.

On peut faire accorder ces résultats avec deux formules. Les expériences que j'ai faites dans le but de savoir à laquelle on devait s'arrêter, n'ont point donné de résultats assez tranchés pour déterminer la préférence en faveur de l'une ou de l'autre.

D'après la formule $Ch^{12}\ C^9\ O^4 + 2\,OH^2$, on obtient pour 100 parties :

66,91	chlore,
17,83	carbone,
0,62	hydrogène,
14,64	d'oxigène.

En adoptant la formule $Ch^4\ C^3\ O^2\ H^2$, on a pour 100 :

66,709	chlore,
17,280	carbone,
0,94	hydrogène,
14,98	oxigène.

La proportion d'hydrogène de la seconde ne s'accorde point avec celle qu'on a dans la première formule, car elle est presque double de celle-ci ; mais dans les deux cas elle est un peu forcée, car à l'eau obtenue vient s'ajouter l'eau hygroscopique de l'oxide de cuivre. J'ai pris une quantité d'oxide de cuivre égale à celle que j'employais

dans ces analyses, je l'ai calcinée, laissé refroidir, puis traitée comme lorsqu'elle est mélangée avec une matière organique dont on veut déterminer l'hydrogène. J'ai obtenu ainsi 0,015 gr. d'eau hygroscopique. En retranchant ce nombre des 0,042 gr. obtenus, on n'a pour 100 p. que 6,75 d'eau, ou 0,75 pour 100 d'hydrogène. Ce nombre est encore plus fort que celui que donne la composition théorique.

Si la première formule est applicable à la composition atomique du corps blanc, on devrait le regarder comme un hydrate de chloral à deux atomes d'eau, constitué à la manière de l'acide cyanurique.

D'après la seconde, la formation du corps blanc serait liée à une décomposition totale du chloral.

Dans le fait, le liquide qui reste lorsqu'on a ajouté de l'eau au chloral aussi long-temps qu'il s'en est séparé ce corps blanc, possède une réaction acide; mais l'eau qui sert à le laver ne perd point cette réaction, quand même on prolonge long-temps ce lavage. Cette opération même semble également le décomposer.

Huile du gaz oléfiant.

Sans m'arrêter à la préparation connue de cette huile, je fais seulement observer qu'on la prépare en mettant en contact à sec du chlore et du gaz oléfiant. Auparavant on a fait passer le gaz oléfiant à travers un vase contenant une dissolution concentrée de potasse pour le priver d'acide sulfureux. Aussitôt que les deux gaz entrent en combinaison, on remarque qu'il se forme une quantité notable d'acide muriatique. Il y a quelque temps

j'ai publié quelques recherches sur ce corps (*Geiger's und Liebig's Magaz. f. die Pharmacie*, XXXIV, pag. 49), et j'ai trouvé qu'il se combine des volumes égaux de ces deux gaz. J'ai remarqué que l'eau sur laquelle on opérait cette combinaison devenait acide; j'ai attribué alors la formation d'acide muriatique à de la vapeur d'alcool ou d'éther qui accompagne l'hydrogène carboné.

L'huile est jaunâtre ou colorée en vert, telle qu'on l'obtient par le procédé qu'on vient de décrire; mais dans cet état elle n'est point pure; elle contient deux composés dont l'un est détruit par l'eau chaude, la potasse et l'acide sulfurique, tandis que l'autre de ces deux matières n'éprouve aucun changement sous l'influence de ces mêmes réactifs. Si, après avoir lavé cette huile avec de l'eau, on fait bouillir l'eau avec de la potasse, elle prend une couleur brune de même que l'eau de lavage de l'éther chlorique, à l'exception qu'elle est plus claire.

La potasse brunit aussi l'huile qui n'a pas été purifiée; l'acide sulfurique la noircit et en dégage des vapeurs d'acide muriatique.

Si l'on distille l'huile encore impure avec beaucoup d'eau, il en disparaît une partie; le produit aqueux de la distillation contient beaucoup d'acide muriatique libre et d'éther acétique; le corps huileux qui distille en même temps n'est plus altéré par la potasse et l'acide sulfurique.

J'ai lavé le corps huileux qui avait été séparé par la distillation de l'huile impure avec une dissolution concentrée de potasse, puis avec de l'eau, jusqu'à ce qu'il devînt tout-à-fait clair et limpide. En le traitant par la

dissolution de potasse, il était devenu trouble et opaque.

Je l'ai alors séparé au moyen d'un syphon de l'eau qui surnageait, j'y ai mêlé 6 à 8 fois son volume d'acide sulfurique concentré, puis j'ai chauffé le mélange. En distillant, on remarqua un léger dégagement d'acide hydrochlorique, et l'acide sulfurique se noircit. C'est pourquoi on lava de nouveau l'huile avec de l'eau; et afin de la priver entièrement d'eau, on y mêla encore de l'acide sulfurique concentré, et l'on rectifia. Dans cette seconde distillation l'huile et l'acide sulfurique restèrent parfaitement clairs, et on ne remarqua point de traces d'acide muriatique. Dans cet état de pureté, l'huile a une densité de 1,247 à 18° c.; elle bout à 82°,4 c. Au sujet de la détermination du point d'ébullition de ce liquide, j'ai fait une observation qui est trop frappante pour la passer sous silence. La température de 82°,4 c. a été estimée pendant que l'on chauffait l'huile privée d'eau dans un matras sec dans lequel on avait mis quelques morceaux de platine. Comme l'huile lorsqu'on la chauffe avec de l'eau n'éprouve aucune altération, il semblait que l'addition d'eau devait être tout-à-fait indifférente; et cependant, en ajoutant de l'eau à ce corps et chauffant jusqu'à l'entière ébullition de l'huile qui surnage, la température de l'eau ne monta jamais à plus de 75°,6 c.

J'ai fait la même remarque en déterminant le point d'ébullition du chlorure de carbone dont j'ai parlé. Ce corps bout à 68°,8; la température de son ébullition dans l'eau n'est que de 57°,3.

D'après l'odeur et les autres propriétés de l'huile, j'avais été porté à croire qu'elle était identique avec le chlorure de carbone; mais elle en diffère autant par sa

composition que par son point d'ébullition et sa densité.

On sait que d'après les expériences de Wöhler on obtient aussi ce corps en mettant en contact le gaz oléfiant avec plusieurs chlorides, et particulièrement avec le perchloride d'antimoine. Comme d'après ce procédé de préparation le chlorure de carbone nouveau pouvait se former, et que ce dernier n'est pas facile à distinguer de l'huile du gaz oléfiant par ses propriétés physiques, il parut important de décider cette question par de nouvelles recherches. Wöhler reprit donc les siennes et trouva qu'en effet le corps qui se produit possède des propriétés tout-à-fait semblables à celles de l'huile du gaz oléfiant.

Cette huile s'enflamme facilement et brûle avec une flamme d'un blanc jaunâtre; son bord intérieur est toujours coloré en vert.

Si l'on met du potassium au fond d'un tube de verre sec et qu'on y verse de l'huile, il se dégage constamment des bulles de gaz; le dégagement augmente en chauffant légèrement, le potassium se gonfle de plusieurs fois son volume, et il se forme une masse blanche poreuse qui s'imprègne de toute l'huile qui reste. Le gaz qui se dégageait brûlait avec une flamme trouble qui, probablement, était colorée en vert par de la vapeur d'huile qui s'y trouvait mêlée. Le gaz qui se dégageait à la température ordinaire ne brûlait pas avec une flamme claire, mais pâle et d'un vert pur. Le gaz qui se dégageait en chauffant était en partie absorbé par le chlore. Il paraît être un mélange d'hydrogène et de gaz oléfiant.

Arrosée avec de l'eau, la masse poreuse abandonne une grande partie de l'huile; mais cette dernière est

blanche et opaque. En prenant un grand excès de potassium, de manière que la masse restante s'enflamme lorsqu'on y verse de l'eau, une grande partie de l'huile n'en reste pas moins indécomposée; mais il arrive le plus souvent que le grand excès de potassium détermine une explosion par la chaleur produite. Il est possible que l'huile qui reste ait une autre composition.

J'ai soumis à l'analyse l'huile pure du gaz oléfiant; le chlore a été déterminé comme dans l'analyse du chlorure de carbone, le carbone et l'hydrogène comme à l'ordinaire avec l'oxide de cuivre.

0,951 gr. ont donné 2,748 de chlorure d'argent = 71,33 de chlore pour 100.

I.	0,355	ont donné à	27″	9‴,3 et	8°,6	158 c. c. de gaz.
II.	0,3215		27	9 ,3	7	139
III.	0,211		27	4	2	92,8
IV.	0,1545		27	4	1	67

Les analyses III et IV ont donné 0,051 d'eau, les autres 0,069 gr.

Enfin, pour pouvoir déterminer la quantité d'eau avec une plus grande exactitude, on a brûlé 0,502 gr. d'huile avec de l'oxide de cuivre, et l'on a obtenu 0,170 gr. d'eau.

Ces analyses ont donné les nombres suivans :

Carbone.		Hydrogène.	
I.	23,4136 pour 100.	III.	3,6785 pour 100.
II.	22,8773	IV.	3,6677
III.	23,32	V.	3,7628
IV.	23,7433		

La moyenne de l'hydrogène obtenu pour 100 serait

de 3,70. On regarde ordinairement cette combinaison comme composée d'atomes égaux de chlore et d'hydrogène carboné; on aurait donc dû obtenir de 100 parties 4,02 parties d'hydrogène. On peut objecter que la différence de 3,70 à 4,02 est peu de chose, et qu'elle peut tenir à une faute de l'analyse; mais ce nombre est le résultat de trois analyses qui s'accordent. Il faut considérer que, d'après la nature de ces analyses, si l'huile contenait en effet 4 pour 100 d'hydrogène, on aurait dû obtenir 4 et une fraction de plus. L'oxide de cuivre qui a servi à la combustion ne peut être mis dans le tube avant d'être bien refroidi, parce que l'ampoule qui renferme la substance reste ouverte : il est donc clair qu'à la quantité d'eau que fournit la combustion, vient s'ajouter celle qu'a attirée l'oxide de cuivre pendant son complet refroidissement. Mais en supposant même que dans ce cas l'oxide de cuivre fût parfaitement exempt d'eau, on aurait toujours une perte de 15 milligrammes. Je ne regarde point une telle perte comme vraisemblable, puisque, comme je l'ai fait remarquer, si l'huile contenait dans le fait 4 pour 100 d'hydrogène, on aurait dû obtenir de 0,502 gr. au moins 200 milligr. d'eau au lieu de 170, c'est-à-dire 30 milligrammes de plus que ce qu'on a trouvé.

Si dans la pesée du tube du chlorure de calcium où l'on a reçu l'eau on n'a pas égard à la circonstance qu'après la combustion achevée il est rempli d'acide carbonique, on obtiendra toujours un résultat inexact. On ne doit jamais négliger de vider le tube du chlorure de calcium de l'acide carbonique qui est y resté; ce qui se fait en aspirant l'air avec la bouche par une de ses extrémités.

D'autres considérations donnent à cette analyse un plus grand degré de vraisemblance. Il est en effet certain que dans l'action du chlore sur le gaz oléfiant, il se forme de l'acide hydrochlorique. On peut attribuer sa formation à de la vapeur d'éther qui accompagne toujours le gaz : c'est ce que j'avais d'abord fait ; mais on n'a pas de raison pour admettre que la vapeur d'éther soit plus facile à décomposer que le gaz oléfiant.

J'ai encore d'autres objections importantes à faire contre cette composition de l'huile : elles prennent leur origine dans l'expérience qu'on a faite que sous l'influence de l'eau et de la lumière solaire, elle se décompose en acide muriatique et en éther acétique.

Cette expérience est exacte si on la fait avec de l'huile qui n'a pas été purifiée, car elle paraît encore contenir par le fait une combinaison qui est décomposée par l'eau dans les produits qu'on a cités ; on les obtient non seulement par l'action de la lumière solaire, mais aussi en distillant l'huile non purifiée avec de l'eau.

L'huile parfaitement pure n'est pas le moindrement altérée par la distillation avec de l'eau ; je n'ai point non plus remarqué qu'en l'exposant au soleil avec de l'eau, l'eau prît une réaction acide.

Cette expérience a été faite en hiver ; mais s'il faut encore la chaleur de l'été, on n'a pas besoin de la lumière.

Je crois surtout que les actions énigmatiques de la lumière solaire se réduisent aux phénomènes de la chaleur, en excluant les êtres organisés vivans. Il m'est arrivé que des flacons pleins d'un mélange d'hydrogène et de chlore ont fait explosion dans mes mains parce qu'elles

étaient chaudes, et dans des endroits où il ne tombait pas un seul rayon de lumière solaire.

Voici un autre fait à l'appui de cette assertion.

Tout le monde sait qu'en faisant passer du chlore sous l'influence de la lumière solaire dans l'huile du gaz oléfiant, on obtient de l'acide muriatique et un chlorure solide de carbone.

On peut se procurer ce corps aussi facilement en saturant l'huile de chlore, et la tenant constamment à une température voisine de celle de son point d'ébullition. On fait passer du chlore jusqu'à ce qu'il ne se forme plus d'acide muriatique.

On obtient une quantité notable de chlorure de carbone qui, par le refroidissement du liquide, s'en sépare en cristaux ; mais le liquide en contient encore plus de la moitié de son poids ; il faut l'en séparer par un plus grand refroidissement.

Il m'est aussi difficile qu'à un autre d'abandonner une manière de voir simple et à laquelle on est habitué. Je me suis donné beaucoup de peine pour donner tort à mes expériences, mais toujours sans succès.

D'après les expériences qui précèdent, l'huile du gaz oléfiant peut être regardée comme une combinaison d'un atome de chlorure de carbone qu'on a décrit avec un autre produit composé de 3 atomes d'acide muriatique et 6 atomes de gaz oléfiant.

Le rapport de ces élémens serait donc le suivant :

8 atomes de carbone,
8 de chlore,
15 d'hydrogène ;

ou bien :

1 at. chlorure de carbone = $Chl^5 + C^2$
3 at. acide muriatique... = $Chl^3 + H^3$
6 at. hydrogène carboné. = $C^6 + H^{12}$

$$\overline{Chl^8 + C^8 + H^{15}}$$

Chlore et éther.

Dans l'examen des corps huileux qui résultent de l'action du chlore sur l'alcool et l'éther sulfurique, je me contenterai de faire ressortir le fait général qu'ils n'ont aucun rapport, quant à leur composition, ni entre eux, ni avec l'huile du gaz oléfiant. Pendant ce travail, M. Dumas m'a communiqué par une lettre les résultats analytiques d'un travail tout-à-fait semblable dont il s'occupe ; cette circonstance a dû m'empêcher de devancer mon honorable ami, dont les talens sont si généralement reconnus ; c'est pourquoi j'ai retenu la publication de mes expériences.

La saturation de l'éther avec le chlore est une opération qu'on ne peut exécuter à la température ordinaire, car l'on ne peut éviter l'inflammation de chacune des bulles de chlore qui arrivent dans l'éther qui s'échauffe; une partie est tout-à-fait décomposée, de manière qu'on finit par obtenir une masse noire goudronneuse. J'ai rendu beaucoup moins fréquente l'inflammation de l'éther dans le chlore par un froid de — 10°.

Lorsque la plus grande partie de l'éther est saturée de chlore, l'inflammation cesse ; en continuant à faire passer du chlore, on a chauffé le liquide jusqu'à l'ébullition.

On a prolongé cette opération jusqu'à ce qu'on ne remarquât plus qu'il se formât de l'acide muriatique.

Le produit huileux, après avoir été rectifié, possède une odeur aromatique particulière, analogue à celle du chlorure de carbone solide. En le lavant avec de l'eau son volume ne diminue pas : une dissolution de potasse dans l'eau ne paraît pas l'altérer.

Agité à froid avec de l'acide sulfurique concentré, il vient nager à la surface ; il n'est point altéré dans cette opération. Distillé avec cet acide, on remarque un dégagement d'acide muriatique, une petite partie du produit huileux se décompose, le reste distille sans altération, et l'acide sulfurique se noircit. Si l'on mêle cette combinaison avec une dissolution de potasse dans l'alcool, on a un précipité abondant de chlorure de potassium, et par l'addition d'une grande quantité d'eau il se précipite un corps d'apparence huileuse, d'une odeur aromatique, qui est probablement un nouveau chlorure de carbone.

Sa densité est de 1,611. Il bout à 139°.

Éther chlorique.

On désigne ordinairement sous ce nom le corps huileux que l'on obtient en distillant ensemble de l'acide sulfurique, du manganèse, du sel marin et de l'alcool, et qui reste ou que l'on isole en saturant l'alcool froid avec du chlore, le mêlant à de l'eau, puis lavant le corps huileux qui se sépare avec de l'eau jusqu'à ce qu'il ne se dissolve plus rien.

L'acide muriatique libre qui reste inhérent à ce corps

ne peut lui être enlevé par la potasse sans l'altérer. Le moyen le plus facile de faire cette séparation est de le mêler avec de l'eau, et de le rectifier sur du manganèse réduit en poudre très-fine.

Le procédé qui permet d'obtenir ce corps en plus grande abondance est de mêler l'alcool saturé à froid de chlore avec son volume d'eau, et de rectifier immédiatement sur le manganèse sans séparer le corps huileux qui s'est précipité.

On remarque dans cette opération un phénomène particulier; le manganèse paraît se dissoudre dans le liquide très-acide en une liqueur d'un vert foncé; après quelques secondes, le mélange passe au brun clair; il s'échauffe au point qu'une inflammation a lieu avec apparition d'une flamme rouge. Pour éviter une explosion, on doit tenir la cornue dans de l'eau froide; on ajoute de l'eau froide au mélange par petites parties.

Par la distillation, il passe d'abord un liquide riche en éther acétique, au point qu'on peut l'isoler si on distille ce liquide sur du chlorure de calcium, et qu'on ajoute ensuite de l'eau.

En continuant la distillation, on obtient de l'éther chlorique exempt d'acide et pur; l'eau ne l'altère plus. Aussitôt que tout l'éther chlorique a passé, le col de la cornue et toute la surface intérieure du récipient se couvrent d'aiguilles déliées et transparentes, dont les propriétés sont les mêmes que celles du chlorure de carbone. Ce phénomène s'est toujours présenté.

L'acide sulfurique décompose l'éther chlorique. J'ai déjà fait mention au commencement de ce mémoire, et avec plus de détails, de cette sorte de décomposition. Si

on le mêle avec une dissolution de potasse dans l'alcool, et qu'on ajoute alors de l'eau, on obtient le chlorure de carbone dont on a parlé; il se sépare en gouttes huileuses.

Lorsqu'on met dans une cornue de l'hydrate de potasse et qu'on l'arrose d'éther chlorique, il s'échauffe très-fortement; il se manifeste une vive ébullition, et l'on obtient un nouveau corps huileux dont les propriétés sont totalement différentes de celles de l'éther chlorique.

L'éther chlorique bout à 112° c. Il m'a cependant semblé que ce point était variable; sa densité est de 1,227 à 18° c. Le corps huileux que l'on en obtient en le distillant avec la potasse bout à 104°, et sa densité à 18° c. est de 1,074. Pour ce dernier, on ne l'a point auparavant purifié, lavé avec de l'eau, etc.

Chlore et esprit pyro-acétique.

Avant de soumettre l'esprit pyro-acétique à l'action du chlore, il m'a semblé important de déterminer sa composition avec exactitude.

Macaire et Marcet ont déjà fait connaître une analyse de ce corps. Ces chimistes ont trouvé qu'en 100 parties il se compose de :

55,30 carbone,
8,20 hydrogène,
36,50 oxigène.

On ne peut rien dire de la pureté de la substance qu'ils ont brûlée, car ils n'en donnent ni le point d'ébullition ni la densité.

Derosne donne pour sa densité. .	0,79
Proust.	0,88
Chenevix.	0,78
Trommsdorf.	0,75
Gmelin.	0,822.

Son point d'ébullition est

d'après Chenevix à 59° centigr.,
d'après L. Gmelin à 56°,25 centigr.

D'après les procédés ordinaires le produit de la distillation de l'acétate de plomb est mêlé avec de la potasse; cette opération en sépare l'esprit pyro-acétique. On le purifie alors de l'huile empyreumatique, puis on le rectifie sur du carbonate de potasse ou du chlorure de calcium.

D'après Gmelin, on redistille le produit de la première distillation sur de l'hydrate de chaux, puis deux autres fois sur du chlorite de chaux pour détruire l'huile empyreumatique. On doit éviter cette rectification sur le chlorite de chaux, parce que ce corps décompose entièrement l'esprit pyro-acétique, et le rend impur en le mêlant à d'autres produits.

Le travail le plus récent sur ce corps a été publié dans le tome XLVI des *Annales de Chimie*, pag. 129. Il est de Matteucci. Ses expériences donnent aux idées qu'on avait sur la composition de ce corps une direction toute nouvelle.

Matteucci a analysé l'esprit pyro-acétique; il n'en donne ni le point d'ébullition ni la densité. Voici ses résultats :

6,4039 = 3 vol. d'hydrogène.
59,8600 = 5 vol. carbone.
33,7361 = 1 vol. d'oxigène.

On pourrait d'après lui le regarder comme une combinaison d'acide acétique avec six proportions de gaz oléfiant, ou d'un corps qui aurait la même composition que ce gaz.

« L'esprit acétique, dit M. Matteucci, abandonné à « lui-même ne tarde pas à se décomposer. Quelques mi- « nutes d'exposition à l'air suffisent souvent pour le « rendre acide et laiteux; il se produit de l'acide acé- « tique et une substance d'apparence oléagineuse. Mis « en contact à chaud avec de la potasse ou de la chaux, « il se décompose : on obtient des acétates de ces bases « et la substance oléagineuse. »

Le chlore le décompose aussi en produisant ce corps oléagineux qui par l'addition d'eau froide se solidifie presque entièrement. L'eau contient beaucoup d'acide acétique et d'acide hydrochlorique.

Matteucci regarde la substance huileuse produite par le chlore comme une combinaison de carbone et d'hydrogène analogue à la naphthaline ou à l'huile de vin; il n'y a pu découvrir de chlore.

D'après ces expériences tous les procédés de préparation précédemment employés n'auraient pas dû donner de l'esprit pyro-acétique, mais seulement le corps huileux.

Un chimiste français distingué qui a fait la même analyse, a dit (*Ann. de Chimie*, t. XLVIII, p. 203) que ces recherches ne laissaient rien à désirer; cependant chaque mot est une erreur. Je l'ai reprise avec une scrupuleuse attention, et en vérité je ne vois pas la possibilité d'arriver aux mêmes résultats et aux mêmes conclusions.

Si l'on soumet l'acétate de plomb à la distillation sèche, on obtient d'abord avec l'eau de cristallisation du sel, un peu d'acide acétique. Si l'on change alors le réci-

pient, il passe un liquide inflammable à peine coloré, qui a une réaction faiblement acide. On le distille sur le bain-marie, on étend le produit de cette distillation avec son volume d'eau, et on rectifie de nouveau : on ajoute de nouveau de l'eau au liquide qui a distillé, on recommence la distillation aussi souvent qu'il est nécessaire pour que le liquide qui reste dans le vase distillatoire n'ait plus de saveur d'huile empyreumatique, et que le produit de la distillation n'ait plus de réaction acide. A chaque distillation, il reste dans le résidu une ou plusieurs gouttes d'une huile empyreumatique qui accompagne toujours l'esprit acétique, et qu'il est difficile de séparer.

Le procédé très-ennuyeux que l'on vient de décrire réussit parfaitement à opérer cette séparation sans qu'on soit obligé de faire usage d'alcali.

L'esprit acétique ainsi obtenu doit encore être privé d'eau. Dans ce but, on met l'esprit dans un flacon fermant à l'émeri, on y ajoute des fragmens de chlorure de calcium fondu, de manière à ce que le liquide les couvre à peine. On laisse ainsi le tout en repos pendant quelques jours; on décante ensuite la liqueur, et on rectifie au bain-marie sur une nouvelle quantité de chlorure de calcium. Le point d'ébullition de l'esprit qu'on obtient alors est constant.

Cet esprit acétique pur bout à 55°,6 c., et sa densité est de 0,7921 à la température de 18°.

Il possède une odeur pénétrante particulière, elle n'a aucune ressemblance avec celle de l'éther ou de l'alcool.

Sa saveur est, comme celle de toutes les substances éminemment volatiles, très-difficile à décrire. Dans l'eau, l'alcool et l'éther, il se dissout en toutes propor-

tions; il s'enflamme facilement et brûle avec une flamme très-lumineuse. Dans sa combustion, il ne se forme point d'acide acétique.

A l'air, il ne devient ni trouble ni acide; une portion de cette substance qu'on a laissée pendant plusieurs mois dans un vase à demi rempli d'air, n'a éprouvé pendant ce laps de temps aucune altération.

Les alcalis, soit à chaud soit à froid, ne l'altèrent pas davantage, il nage à la surface d'une dissolution de potasse, sans se mêler aucunement avec elle. De la potasse caustique et sèche n'opère à chaud ni la séparation d'une substance huileuse, ni coloration ou autre altération.

J'ai au reste remarqué qu'il y a absorption d'oxigène si on laisse en contact de l'esprit acétique avec de la potasse caustique dans un vase rempli d'air, un matras par exemple. Si l'on ferme le matras avec un tube recourbé qu'on fait plonger dans l'eau, l'on voit que l'eau s'élève dans ce tube. Cette observation est surtout facile à faire lorsque l'esprit acétique employé n'est pas tout-à-fait pur, mais qu'il contient encore un peu d'huile empyreumatique.

L'esprit acétique s'approche par ses propriétés de l'alcool en ce qu'on peut le mêler à l'eau dans toutes les proportions. Il ressemble aussi à l'éther en ce qu'il ne dissout pas la plupart des sels que dissout l'alcool; il ne dissout pas, par exemple, la moindre trace de chlorure de calcium. Comme les alcalis n'ont aucune action sur l'esprit pyro-acétique, on peut, sans chercher plus loin, les employer à le purifier des acides.

Il se mêle à l'acide sulfurique concentré avec dégagement de chaleur; en distillant on n'obtient pas d'éther : c'est un fait déjà connu. En ajoutant de l'eau au mélange

de ces deux corps et neutralisant avec du carbonate de baryte, il reste dans la liqueur un sel de baryte soluble, probablement un sulfovinate de baryte : je n'ai point fait sur ce sel de plus amples recherches.

Il est facile de faire l'analyse de ce corps à l'aide de l'appareil qu'on a déjà décrit. Les détails de cette opération sont trop connus pour que je doive encore m'y arrêter.

I.	0,589	ont donné	1,330	acide carbonique et	0,555	d'eau.
II.	0,529		1,185		0,489	
III.	0,793		1,779		0,918	

Calculant ces résultats en 100 parties, on a :

I.	II.	III.	
62,489	61,936	62,018	carbone,
10,470	10,460	10,430	hydrogène,
27,041	27,604	27,552	oxigène.

Calculant en atômes, on obtient la composition théorique suivante :

3	at. carbone	en 100 parties	62,52
6	hydrogène		10,27
1	oxigène		27,21.

Si l'on veut regarder ce corps comme un composé de plusieurs combinaisons déjà connues, on a à choisir entre plus d'une; mais les deux suivantes sont les plus intéressantes.

D'après l'une on peut regarder l'esprit pyro-acétique comme composé de :

1	at. acide carbonique	$= C + O^2$
8	gaz oléfiant	$= C^8 + H^{16}$
1	d'eau	$= O + H^2$
		$C^9 + O^3 + H^{18}$,

l'autre donnerait :

1	at. d'acide acétique	$= C^4 + O^3 + H^6$
8	gaz oléfiant	$= C^8 + H^{16}$
1	d'eau	$= O + H^2$
		$C^{12} + O^4 + H^{24}$.

D'après ces formules, l'esprit pyro-acétique serait analogue au sulfate neutre d'hydrogène bicarboné dont la composition ne diffère de celle qu'on vient de développer, qu'en ce qu'il contient un atôme d'acide de plus.

En ajoutant à la composition de l'esprit acétique

	3 carb.	6 hydr.	1 oxig.
1 atome d'acide carbonique	1	«	2
	4	6	3

on a exactement la composition de l'acide acétique.

Ainsi cet acide peut être représenté comme un carbonate d'esprit acétique. J'ai vu, en effet, qu'en soumettant à la distillation de l'acétate de baryte bien sec, on obtient de l'esprit acétique pur et exempt de toute acidité, et le résidu était du carbonate de baryte à peine grisâtre. J'ai observé encore qu'en faisant passer de l'esprit acétique à travers un tube chauffé au rouge faible, il y avait décomposition et production d'une grande quantité d'huile empyreumatique, analogue à celle qui se produit dans la préparation ordinaire de l'esprit acétique.

En chauffant l'esprit pyro-acétique avec du chlorite de chaux en dissolution, il se produit dans la liqueur à une faible température un précipité abondant de carbonate de chaux, et en distillant on obtient un corps huileux qui est identique avec le chlorure de carbone qu'on a décrit.

Si l'on fait passer du chlore gazeux dans de l'esprit pyro-acétique, il est absorbé avec développement de chaleur, mais il ne se dégage que de l'acide hydrochlorique. La liqueur ne paraît point diminuer; seulement, dans le cas où l'esprit contiendrait de l'eau, on voit se séparer le nouveau produit huileux qui se forme. Si l'esprit est pur, on ne remarque rien de cela.

Aussitôt que l'absorption du chlore diminue, on échauffe le liquide et on le tient près de son point d'ébullition, tandis qu'on continue pendant ce temps à y faire passer du chlore.

La liqueur huileuse et pesante qui reste n'est point soluble dans l'eau et n'est point altérée par elle; elle ne lui prend qu'une petite quantité d'acide hydrochlorique, qui est encore inhérente au corps. Elle possède au commencement une odeur faible qui tient de celle du chlorure de carbone solide et de l'huile de gaz oléfiant; mais dans quelques instans elle devient si pénétrante, qu'elle peut faire perdre connaissance; elle provoque un vif larmoiement.

Sa densité est de 1,331; je n'ai point déterminé son point d'ébullition.

A froid, l'acide sulfurique concentré et la potasse caustique n'ont point d'action sur ce corps. Sous l'influence de la chaleur, il semble se produire de nouveaux composés.

Matteucci n'a pas pu apercevoir ce principe dans le corps huileux qui résulte de l'action du chlore. L'analyse suivante n'a d'autre intérêt que d'établir que ce corps contient du chlore.

0,392 grammes ont fourni, d'après la méthode dont on a déjà plusieurs fois parlé, qui consiste à traiter par

la chaux, etc., 0,386 grammes de chlorure d'argent.

0,205 gr. ont donné, à 1°,2 et 27″,6‴ b., 107,2 de gaz. La même quantité a donné 0,053 d'eau.

Calculant pour 100 parties, on a

52,6	chlore,
28,0	carbone,
2,8	hydrogène,
16,6	oxigène.
100	

Le tableau suivant renferme le point d'ébullition et la densité des corps divers qu'on a cités dans ce Mémoire.

	Point d'ébullition.	Densité.
Chlorure de carbone	60°,8	1,480
Chloral	94,4	1,502
Huile de gaz oléfiant	82,4	1,427
Éther chlorique	112,0	1,227
	139,0	1,611
Éther chlorique distillé avec de la potasse	104,0	1,074
Combinaison de chlore et d'esprit pyro-acétique		1,331

On trouve à la planche II, fig. 7 et 8, le dessin des appareils qui, dans le cours de ce travail, ont été employés à saturer les liquides de gaz et à la rectification.

Au sujet de la découverte du nouveau chlorure de carbone dont j'ai parlé, il me reste à dire que j'avais communiqué dans une lettre à M. Dumas la préparation de ce corps au moyen de l'esprit de vin et du chlorite de chaux, six semaines avant que M. Soubeiran ait fait connaître ses recherches sur le même objet. M. Soubei-

ran a eu la bonté de me faire parvenir un échantillon du corps qu'il a obtenu, et je me suis convaincu que sa méthode de purification ne lui avait pas donné ce produit parfaitement exempt d'eau.

Je me permets d'ajouter quelques observations relativement à la composition de l'huile et de l'analyse que M. Dumas en a faite. Je n'y attache d'autre importance que celle de faire apercevoir que toutes les analyses, y compris les miennes, qu'on a faites jusqu'ici, ne peuvent donner sur la composition de cette matière une certitude hors de toute objection.

La formation d'acide muriatique accompagne *toujours* la combinaison des deux gaz; et si M. Dumas, dans une de ses expériences décisives, n'en a point obtenu, il faut l'attribuer à une erreur. En effet, le gaz oléfiant contient toujours une certaine quantité de vapeur d'éther que jusqu'à présent on n'a pu en séparer par aucun moyen, et cette vapeur doit nécessairement être cause de la formation d'une grande quantité d'acide muriatique. Comme on ne peut pas admettre, ainsi que je l'ai déjà remarqué, que la vapeur d'éther soit plus facile à décomposer que le gaz oléfiant, il faut que l'acide muriatique soit lié à un nouveau produit dont la composition doit être autre que celle que l'on peut déduire de la condensation des deux gaz.

Ces raisonnemens n'ont d'autre but que de suppléer à un mode d'analyse qui présente peu d'exactitude. Le moyen même proposé par M. Dumas, qui consiste à mettre au-dessus de l'ampoule une couche de verre sec, afin de pouvoir introduire dans le tube de l'oxide de cuivre chaud, ce moyen, dis-je, n'est pas avantageux; car on augmente en cela l'inexactitude, et pour éviter

l'action hygroscopique du cuivre, on le remplace par un corps plus hygroscopique encore.

M. Dumas s'est servi de potassium pour analyser l'huile des Hollandais ; ce serait un excellent moyen de contrôle, mais seulement dans le cas où on aurait *par avance* déterminé avec exactitude la quantité d'hydrogène contenue dans ce corps ; car, en regardant ce composé comme formé d'un chlorure de carbone indécomposable par le potassium et d'un autre formé de chlore et d'hydrogène bi-carbonaté, on aura par ce métal absolument le même résultat que celui qui a été regardé comme décisif par M. Dumas, et qui lui a paru mettre hors de doute la composition de l'huile. Il est à remarquer que le potassium, pour l'expérience de M. Dumas, ne doit jamais être en excès. Ainsi, dans le cas même où la composition de l'huile serait celle qu'il lui a assignée, composition que tout le monde admet, même malgré les expériences de M. Morin, celles de M. Dumas ne sont nullement décisives, elles n'expriment qu'une opinion.

On devrait croire avec lui que la combinaison d'iode et d'hydrogène bicarboné découverte par M. Faraday pouvait parler en faveur de l'hypothèse de M. Dumas ; mais comme, d'après Sérullas, le brôme décompose entièrement l'hydrogène bicarboné, en formant un composé qui ne contient point d'hydrogène, cette conclusion ne serait peut-être pas rigoureuse.

Je dois encore rectifier une erreur qui s'est glissée dans mon Mémoire précédent : je l'aurais bien pu pendant que M. Jules Gay-Lussac faisait la traduction de ce travail ; mais comme, pendant qu'il s'imprimait en allemand, ceux de MM. Dumas et Soubeiran m'étaient par-

venus, je tenais à ce que dans le mien rien ne fût retouché.

J'ai dit en effet que l'huile des Hollandais, en y faisant passer du chlore et en la tenant constamment près son point d'ébullition, ne se changeait pas entièrement en chlorure de carbone solide, et qu'il y avait là une raison pour admettre que cette huile contenait deux combinaisons différentes. J'ai travaillé sur de grandes quantités d'huile, et j'ai lieu de croire que l'expérience, quoiqu'elle ait duré pendant trois jours, n'a pas été poussée jusqu'au bout. Je l'ai répétée avec des quantités moindres que j'ai exposées avec du chlore à l'action du soleil. Toute l'huile s'est changée sans résidu huileux en chlorure de carbone solide, tandis qu'il se dégageait des torrens de gaz hydrochlorique.

Le nouveau chlorure de carbone que j'ai décrit, exposé au soleil avec un excès de chlore, en absorba une certaine quantité, en se changeant de même en chlorure de carbone solide et parfaitement sec. Je n'y ai pas remarqué la moindre vapeur d'acide hydrochlorique; mais quelques gouttes d'eau contenues dans le flacon avaient une réaction faiblement acide. Cette acidité provient sans doute de l'eau qui est, comme on sait, en partie décomposée en l'exposant au soleil avec du chlore.

Sur *les Chlorures de soufre.*

Par M. J. Dumas.

En général, les chimistes admettent l'existence d'un seul chlorure de soufre; cependant il y en a deux bien distincts, un chlorure rouge qui correspond à l'acide hyposulfureux, et un sous-chlorure jaune qui ne se rapporte à aucune combinaison connue du soufre avec l'oxigène, et qui pourrait bien correspondre à quelque

oxide de soufre analogue à l'oxide de sélénium. J'avais remarqué, il y a long-temps, que les composés obtenus en unissant directement le chlore et le soufre présentaient une couleur variable, et que leur point d'ébullition n'était pas constant. J'en avais conclu qu'il devait exister plusieurs chlorures de soufre; mais mon attention ayant été ramenée sur ce sujet par un travail récent de M. Henry Rose, je suis parvenu à les séparer, à les produire à volonté, et à mettre leur existence hors de doute.

Demi-chlorure. C'est celui que M. Rose a étudié. On l'obtient en traitant à froid le soufre en fleur par un courant de chlore sec et arrêtant l'opération avant que tout le soufre ait disparu. On distille la masse à une douce chaleur; la liqueur qui se dégage est le demi-chlorure de soufre. Comme il entraîne un peu de soufre, il est bon de le rectifier une seconde fois.

Le demi-chlorure est jaune, un peu visqueux à la manière des huiles grasses; sa densité est égale à 1,687. Il bout à la température de 138° c. La densité de sa vapeur est égale à 4,70; c'est le résultat le plus faible qu'on ait observé. Deux expériences ont donné 4,72 et 4,75; mais, en général, il retient quelques traces de soufre qui tendent à élever la densité de sa vapeur et qui deviennent sensibles, obligé comme on l'est d'en évaporer d'assez grandes quantités pour expulser l'air des ballons.

Analysé par l'acide nitrique, il a donné en soufre, ou sulfate de baryte, et en chlorure d'argent, des quantités qui correspondent à 47,5 de soufre et 52,5 de chlore pour °/₀.

Il est donc formé de

1 at. soufre..	201.15	—	47.6
1 at. chlore..	221.32	—	52.4
	422.48		100.0

ou bien de

1 vol. vap. de soufre.	2.218
1 vol. chlore........	2.440
1 vol. demi-chlorure.	4.658

L'eau, l'alcool décomposent ce demi-chlorure, comme on l'a observé depuis long-temps, avec formation d'acide hydrochlorique et dépôt de soufre. L'éther le dissout d'abord et le décompose peu à peu avec une légère production de chaleur.

Il se combine avec l'ammoniaque sec en produisant une poudre de couleur pourpre qui mériterait un examen plus approfondi.

Chlorure. Le chlorure est celui que Davy, A. Berthollet et moi-même nous avons étudié et analysé, il y a long-temps. Il se forme toutes les fois qu'on fait passer un courant de chlore en excès sur de la fleur de soufre. Si l'on opère sur cent grammes de soufre, il faut prolonger pendant plusieurs jours le courant de chlore. La liqueur reste jaune tant que le soufre n'a pas disparu, puis elle rougit peu à peu, et finit par acquérir une teinte d'un rouge brun foncé. En distillant la liqueur au bain-marie à une température de 60° à 70°, on obtient le chlorure presque pur. Cependant il entraîne toujours un peu de sous-chlorure qui altère à peine sa composition, mais qui exerce quelque influence sur ses propriétés physiques; ce n'est que par des distillations réitérées au bain-marie dans un courant de chlore et en ménageant la température que l'on parvient à l'obtenir tout-à-fait pur.

Le chlorure est d'un rouge grenat foncé, très-fluide. Sa tension est fort grande. Il bout à 64°. Sa densité est égale à 1,620. La densité de sa vapeur a varié de 3,70 à 3,67 dans diverses expériences. Comme il est toujours mêlé de quelques traces de demi-chlorure qui tendent en s'accumulant dans les ballons à augmenter la densité de sa vapeur, je l'ai déterminée en prenant de petites quantités de matière et laissant dans le ballon une assez forte proportion d'air dont on tient compte.

En l'analysant par l'acide nitrique, j'ai obtenu de 0,699 de ce chlorure 0,004 de soufre, et 1,595 de sulfate de baryte, ce qui fait en tout 31,9 de soufre pour 100; résultat conforme à mon ancienne analyse.

Il est donc formé de

1 at. soufre..	201,16	— 31,2
2 at. chlore..	442,64	— 68,8
	643,80	100,0

ou bien de

$\frac{1}{2}$ vol. vapeur de soufre..	1,109
1 vol. chlore	2,440
1 volume chlorure de soufre.	3,549

Que ce chlorure soit une combinaison réelle et non point une simple dissolution de chlore dans le demi-chlorure, c'est chose facile à prouver. Sa composition constante, la fixité de son point d'ébullition, la permanence de tous ses caractères physiques après plusieurs distillations sont autant de preuves déjà bien positives. Mais il en est une que j'ai vérifiée bien souvent, c'est la résistance absolue du sulfate d'indigo qui devrait se décolorer rapidement pour peu que le chlorure contînt de chlore libre. Si l'on teint légèrement de l'eau avec une dissolution d'indigo, on peut y ajouter du chlorure de soufre autant qu'on veut, sans que la couleur disparaisse. Elle tourne au vert par suite du dépôt de soufre qui se forme, mais la teinte se conserve, sans autre altération.

Le chlorure de soufre est décomposé comme l'autre par l'eau et l'alcool. L'éther le dissout, s'échauffe beaucoup; une vive ébullition se manifeste, et enfin il se dépose du soufre.

L'ammoniaque sec agit vivement sur lui; il se forme encore un composé pulvérulent et purpurin, mais il se produit beaucoup d'hydrochlorate d'ammoniaque. Du reste, cette réaction demande à être étudiée. Tout ce que je puis assurer, c'est que les deux chlorures de soufre, et surtout le jaune, s'unissent véritablement au gaz ammoniaque, comme tant d'autres chlorures.

M. Henry Rose, qui vient de publier une analyse fort exacte du sous-chlorure de soufre, attribue les différences de son analyse et de celle que j'avais faite autrefois du chlorure rouge à la méthode analytique dont j'avais fait usage. Il assure que le chlore et le soufre ne se combinent qu'en une seule proportion. Je me crois fondé à dire 1° qu'il existe deux chlorures de soufre distincts;

2° que ma méthode et mon analyse d'autrefois n'étaient pas défectueuses, puisqu'en analysant de nouveau le même produit par le procédé de M. Rose, je trouve les mêmes résultats.

Sur *l'Esprit pyro-acétique* (1).

Par M. J. Dumas.

La production de l'esprit pyro-acétique présente une si grande analogie avec celle du sulfate neutre d'hydrogène carboné, que j'ai essayé quelques expériences dans le but de vérifier jusqu'à quel point cette analogie était fondée.

J'ai distillé de l'acétate de baryte qui renfermait une proportion d'eau, et qui contenait d'après son analyse :

Baryte.........	56,0
Acide acétique...	37,4
Eau...........	6,6
	100,0

Ce sel avait été desséché à froid dans le vide. D'après sa composition, et en supposant sa conversion complète en carbonate de baryte, esprit pyro-acétique et eau, il devait fournir 21,5 pour 100 d'esprit pyro-acétique. L'expérience faite à plusieurs reprises a donné :

Carbonate de baryte...	72,2
Charbon............	1,2
Esprit pyro-acétique...	18,3
Eau................	6,6
Gaz et perte........	1,7
	100,0

En supposant que le charbon provienne d'une portion d'esprit pyro-acétique décomposé, il y aurait environ 2 pour 100 d'esprit à ajouter à la portion recueillie,

---

(1) Cette note nous a été remise en même temps que le Mémoire de M. Liebig. (G.-L.)

c'est-à-dire, en tout 20,3, ce qui se rapproche beaucoup de la quantité supposée plus haut.

L'analyse de l'esprit pyro-acétique était nécessaire pour compléter cet examen. Celui que j'ai employé provenait de la décomposition de l'acétate de chaux. Il avait été rectifié plusieurs fois sur le chlorure de calcium au bain-marie. Il était parfaitement limpide, incolore, et il bouillait à 56° c. sous la pression de 0,76.

La densité de sa vapeur dans deux expériences faites au moyen de l'appareil de M. Gay-Lussac avait donné 2,006 et 1,9989.

0,115 d'esprit pyro-acétique ont fourni 139 cm. cb. d'acide carbonique à 15° et 0,774, le gaz étant humide. Ce qui donne 62,42 de carbone pour 100.

Dans une expérience faite par mon procédé sur de l'esprit pyro-acétique purifié avec le plus grand soin, j'ai obtenu 0,4696 pour le poids de 179 cm. cb. d'esprit pyro-acétique en vapeur à 0° et 0,76; ce qui donne 2,623 pour le poids du litre, et 2,019 pour la densité de la vapeur de ce corps.

0,434 d'esprit pyro-acétique ont fourni 0,398 d'eau, ce qui correspond à 10,2 d'hydrogène pour 100. L'expérience a fourni le même résultat en la répétant une seconde fois.

Depuis quelque temps, j'ai adopté avec un plein succès l'appareil de M. Liebig, et je m'en sers ordinairement en concurrence avec les anciennes méthodes. Voici les résultats qu'il m'a donnés.

0,594 esprit pyro-acétique ont fourni 0,540 d'eau et 1,335 d'acide carbonique; ce qui représente 10,09 d'hydrogène et 62,2 de carbone pour 100.

0,460 *id.* ont donné 0,420 d'eau et 1,030 d'acide carbonique, ce qui représente 10,1 d'hydrogène et 61,95 de carbone pour 100.

L'esprit pyro-acétique renferme donc :

		Calc.	Trouvé.
3 vol. carb. .	1,263	62,55	62,44
3 vol. hydr. .	0,2064	10,20	10,20
$\frac{1}{2}$ vol. oxig. .	0,5513	27,25	27,36
	2,0207	100,00	100,00

La densité calculée 2,020 s'éloigne peu de celle que donne l'expérience, et qui est égale à 2,019, ou au moins à 1,989.

Si d'un atome d'acide acétique sec H^6 C^8 O^3, on retranche deux volumes d'acide carbonique C^2 O^2, il reste H^6 C^6 O, c'est-à-dire 2 volumes d'esprit pyro-acétique.

En quadruplant cette quantité d'esprit pyro-acétique, on a C^{24} H^{24} O^4, qui se représentent par C^8 H^6 O^3 $+ H^{16}$ C^{16} $+ H^2$ O, ce qui permet de croire que l'esprit pyro-acétique est une sorte d'éther acétique.

Telle est aussi la conclusion à laquelle M. Matteucci est arrivé, mais c'est par inadvertance que j'avais regardé ses résultats et les miens comme étant d'accord. Les deux formules se ressemblent seulement par là, que nous sommes l'un et l'autre disposés à le regarder comme un éther acétique formé par un hydrogène carboné particulier.

L'huile verte obtenue par M. Matteucci, en traitant l'esprit pyro-acétique par le potassium ou la potasse, loin d'offrir l'hydrogène carboné qu'il suppose tout formé dans ce corps, n'est autre chose qu'une solution dans l'esprit pyro-acétique d'un produit brun, visqueux, résinoïde, que beaucoup d'agens séparent de l'esprit pyro-acétique.

Dans cette analyse de l'esprit pyro-acétique, il ne peut rester d'incertitude qu'à l'égard de l'hydrogène, qui pourait être dosé trop haut, à cause de l'impossibilité où l'on est de dessécher les tubes à combustion après l'introduction de la matière. Mais la densité de la vapeur s'accorde assez bien avec l'analyse pour me faire penser que l'on ne pourrait pas, sans erreur, supposer qu'il n'existe que 5 atomes d'hydrogène dans l'esprit pyro-acétique.

Sur *la Densité de la Vapeur du Phosphore;*

Par M. J. Dumas.

J'ai publié il y a quelques années des expériences sur la composition des hydrogènes phosphoré et arséniqué, et j'ai cru pouvoir en tirer quelque induction propre à

rapprocher le phosphore et l'arsenic de l'azote. En effet, les formules par lesquelles on représente aujourd'hui les combinaisons de ces trois corps sont les mêmes, et la plupart des chimistes ont admis leur réunion qui paraissait tout-à-fait naturelle. Cependant les acides du phosphore et de l'arsenic ayant une capacité de saturation double de celle des acides de l'azote, on ne peut pas admettre entre ces corps une analogie complète. Dès-lors, il devenait indispensable de prendre directement la densité de la vapeur du phosphore. Celle de l'arsenic présente des difficultés trop grandes, mais l'isomorphisme du phosphore et de l'arsenic est tellement parfait qu'en donnant la densité de la vapeur du phosphore, je pense qu'on sera généralement disposé à admettre que celle de l'arsenic pourra se déterminer par analogie.

Comme le phosphore se convertit en brûlant en acide phosphorique qui attaque fortement le verre à la chaleur rouge, j'avais pensé que cette densité serait fort difficile à prendre au moyen de l'appareil que j'ai fait connaître. L'excès considérable de phosphore que je suis forcé d'employer pour expulser l'air du ballon devait se convertir en acide et attaquer fortement la pointe du ballon. Je songeai donc à tenter l'expérience avec l'appareil de M. Gay-Lussac, persuadé que le phosphore n'agirait pas sur le mercure. Mais quelque soin que j'aie mis à disposer et à conduire l'expérience, vers 250°, il s'est toujours rassemblé quelques bulles de gaz au sommet de la cloche. D'ailleurs, je n'ai pas pu chauffer le système jusqu'à 300°, température qu'il fallait atteindre puisque le phosphore bout à 290°. Il aurait été nécessaire, sans doute, de prendre quelques dispositions particulières pour maintenir la température dans le manchon rempli d'huile. J'en revins à mon appareil à alliage fusible.

Je pense que l'expérience a complètement réussi, malgré la cause d'erreur que j'ai signalée plus haut. Voici comment elle a été dirigée.

J'ai mis dans un ballon du phosphore bien pur, recouvert d'un peu d'eau ; j'ai effilé le col du ballon à la lampe, en ayant soin de laisser la pointe fermée. J'ai laissé complètement refroidir le ballon et je l'ai placé sous le récipient d'une machine pneumatique, la pointe

en bas. En faisant le vide, l'eau et l'air ont été expulsés, et j'ai rendu de l'acide carbonique pour remplir la cloche et le ballon. En chauffant légèrement ce dernier et plongeant ensuite sa pointe dans de l'eau distillée, j'ai fait passer dans le ballon un peu d'eau pour le laver et pour le débarrasser de toutes les portions d'acide phosphatique qu'il aurait pu renfermer. J'ai remis le ballon sous la machine pneumatique, je l'ai rempli de nouveau d'acide carbonique, et de nouveau j'y ai fait passer un peu d'eau. Cette manœuvre réitérée cinq ou six fois ayant débarrassé le ballon de l'acide phosphorique et de l'air qu'il aurait pu contenir, j'ai fermé de suite la pointe.

J'ai fait fondre l'alliage fusible dans une bassine de fonte, et j'ai disposé le ballon dans une autre que j'ai placée sur un feu doux, en ayant soin de mettre quelques morceaux d'alliage fusible au fond de la bassine. Le ballon ayant commencé à s'échauffer, j'en ai ouvert la pointe. Le phosphore a fondu, l'eau qui était restée dans le ballon est entrée en ébullition, et par des additions successives d'alliage fondu, j'ai maintenu la température croissante. Enfin le phosphore lui-même est entré en vapeur, et alors un jet de flamme d'un pied de longueur s'est projeté violemment par le bec du ballon. Au moment où l'excès de phosphore a été expulsé, la flamme s'est éteinte tout-à-coup. J'ai augmenté le feu, désirant porter la température très-haut afin d'avoir un moyen de comparer une expérience faite au thermomètre à air avec d'autres faites au thermomètre à mercure, et surtout pour m'assurer que le phosphore aurait été complètement mis en vapeur. A mesure que la température s'élevait, une légère flamme de phosphore sortait par le bec du ballon. Enfin, quand j'ai voulu mettre fin à l'expérience, j'ai cassé la pointe du ballon pour me débarrasser de la portion de verre qui s'était imprégnée d'acide phosphorique, et j'ai fermé la pointe du ballon.

Le ballon refroidi était d'une transparence parfaite, sans le moindre nuage. On l'a pesé ; on a cassé la pointe sous l'eau qui l'a rempli, sauf deux ou trois centimètres cubes d'air qui s'est dégagé de l'eau, ainsi que cela arrive

toujours dans les expériences de cette nature. On a chassé le phosphore d'abord mis en fusion ; puis, pour extraire quelques traces de phosphore adhérent au verre, on a lavé le ballon à deux ou trois reprises avec de l'eau chargée de chlore. Enfin on a séché le ballon sous la machine pneumatique, et on l'a pesé plein d'air sec.

La capacité du ballon a été mesurée avec du mercure. Voici les données de l'expérience :

0,757	baromètre,
18° c.	thermomètre,
251	cm. cub. capacité du ballon,
0,193	excès de poids du ballon plein de vapeur sur le ballon plein d'air sec.

145,025	poids du mercure qui remplissait le therm. à air,
79,045	*id*. du mercure rentré dans le therm. à air quand on a cassé la pointe,
0,133	élévation du mercure dans le tube du therm. à air.

La température avait donc été portée à 500° c., et le poids du litre de vapeur de phosphore à 0° et 0,76, se trouve égal à 5,658 ; la densité de sa vapeur à 4,355.

J'ai fait une expérience à la température la plus basse, c'est-à-dire à peu de distance du point d'ébullition. En voici les données :

0,765	baromètre,
313°,5	temp. mesurée au therm. à mercure,
217	cm. cub. capacité du ballon,
0,325	excès de poids du ballon plein de vapeur sur le ballon plein d'air.

Le poids du litre de vapeur de phosphore ramené à 0° et 0,76, se trouve égal à 5,747 ; la densité de la vapeur se réduit à 4,420.

D'après l'ancien poids atomique du phosphore, 392,285, la densité de la vapeur de ce corps devrait être égale à 4,3253, nombre qui diffère à peine du premier que l'expérience a fourni, et trop peu du second pour qu'il reste quelque doute sur son exactitude.

Le poids atomique réduit à 196,142, généralement adopté aujourd'hui, est donc trop faible, et il faut en revenir à l'ancien poids, tel que le donnent les tables publiées par M. Berzélius. Cette correction faite, voici ce que deviennent les principales combinaisons du phosphore.

$\frac{1}{2}$ vol.	phosphore	$\frac{3}{2}$ oxig.	Acide phosphoreux,
$\frac{1}{2}$ vol.	*id.*	$\frac{5}{2}$ *id.*	Acide phosphorique,
$\frac{1}{4}$ vol.	*id.*	$\frac{3}{2}$ chlore.	Protochlorure,
$\frac{1}{4}$ vol.	*id.*	$\frac{5}{2}$ *id.*	Perchlorure,
$\frac{1}{4}$ vol.	*id.*	$\frac{3}{2}$ hydrogène.	— Hydrogène protophosphoré.

C'est le premier exemple d'un corps gazeux entrant pour $\frac{1}{4}$ de volume seulement dans une combinaison.

Je ferai bientôt connaître la densité de la vapeur du soufre et celle de quelques autres corps simples. Je me borne à une seule réflexion pour le moment, c'est qu'il est clair qu'on a eu tort de supposer que les vapeurs des corps peu volatils doivent ressembler pour leur mode de division aux gaz permanens que nous connaissons. Je prouverai bientôt par de nouveaux faits combien les analogies les plus vraisemblables peuvent néanmoins s'écarter de la vérité en pareille matière.

SUR *un nouveau Moyen de préparer la Naphtaline et sur son analyse;*

PAR M. LAURENT,

Répétiteur à l'École centrale.

C'est à M. Kidd que l'on doit la découverte de cette substance remarquable; le procédé qu'il a indiqué pour

la préparer consiste à faire passer le goudron qui provient des usines à gaz au travers d'un tube incandescent ; il se condense dans le récipient une eau chargée de sels ammoniacaux et un nouveau goudron semblable en apparence au précédent ; on le sépare et on le distille dans une cornue avec ménagement ; il se volatilise de l'eau, une matière huileuse, puis enfin il se sublime à la voûte et dans le col de la cornue des cristaux blancs neigeux de naphtaline ; mais la quantité en est fort petite relativement à celle que l'on peut obtenir par d'autres procédés.

D'après l'opinion exprimée par M. Dumas dans son *Traité de Chimie*, que cette substance pourrait bien exister toute formée dans le goudron de la houille, et que la chaleur rouge à laquelle on l'expose a seulement pour objet de détruire les substances qui accompagnent la naphtaline, j'ai cherché à la préparer sans le secours d'une haute température.

J'ai introduit dans une grande cornue en verre 6 litres de goudron que j'avais préalablement fait bouillir dans une bassine de cuivre, afin d'en chasser l'eau qui occasionnerait sans cette précaution des soubresauts capables de briser le vase ; puis, j'ai distillé avec lenteur et fractionné en trois portions les produits de l'opération. La première substance qui se condense dans le récipient est une huile limpide, légèrement colorée en jaune, qui ne tarde pas à noircir au contact de l'air. Le second produit est liquide à la température ordinaire et suivant la nature du goudron sur lequel on opère ; il se solidifie en partie à quelques degrés au-dessus ou au-dessous de zéro. Ces deux huiles constituent à peu près la moitié du goudron employé. A mesure que la distillation avance, la température s'élève et devient tellement forte, que les vapeurs qui se condensent dans l'allonge en occasionnent presque toujours la fracture. Pour remédier à cet inconvénient, j'ai adapté au bec de la cornue un tuyau de fer-blanc. A cette époque, les vapeurs deviennent de plus en plus jaunes et se condensent en une masse solide, visqueuse, un peu grenue, d'un jaune orangé, d'une odeur très-forte et très-désagréable ; exposée à l'air elle noircit à la surface. Vers la fin de l'opération

la matière commence à se boursouffler en laissant échapper un dernier produit solide semblable au réalgar, possédant toutes les propriétés d'une substance décrite par M. Robiquet. Comme elle, elle se fond dans l'eau bouillante, se dissout à froid dans l'éther et à chaud dans l'alcool dont elle se précipite par le refroidissement. La masse noire qui reste dans la cornue est encore en partie liquide lorsque la fusion du fond de celle-ci met fin à l'opération.

Après avoir reconnu que les deux premiers produits liquides étaient presque identiques, je les ai mêlés, puis soumis à un refroidissement de 10° au-dessous de zéro à l'aide d'un mélange de glace et de sel marin; il s'est formé un dépôt abondant, blanc, grenu, qui était de la naphtaline mêlée avec une petite quantité de la matière jaune visqueuse qui passe à la troisième époque de la distillation. Pour la purifier, je l'ai filtrée et exprimée dans un linge fin, pendant que la liqueur était encore froide, et je l'ai agitée avec de l'alcool froid qui dissout l'huile adhérente et la matière visqueuse, tandis qu'il n'attaque que très-peu la naphtaline; je l'ai filtrée de nouveau, puis soumise à l'action d'une presse en l'enveloppant de papier joseph, que j'ai renouvelé tant qu'il s'est taché. Ainsi obtenue, elle se présente sous l'aspect d'une masse cristalline d'un blanc éclatant; cependant exposée à l'air durant plusieurs semaines, elle brunit légèrement. Pour l'avoir parfaitement pure, il est nécessaire de la sublimer à l'aide d'une douce chaleur, ou bien de la dissoudre dans l'alcool bouillant qui l'abandonne par le refroidissement en belles lames nacrées qu'il suffit d'égoutter et d'exprimer.

Ce procédé ne réussit pas toujours; j'en donnerai plus tard les motifs. Le suivant ne manque jamais et donne d'excellens résultats.

Ayant remarqué que l'action du chlore sur l'huile dont la naphtaline avait été séparée par le refroidissement, donnait naissance à une nouvelle quantité de cette substance, j'ai distillé de nouveau 6 litres de goudron et recueilli à part les premiers produits liquides qui formaient à peu près 3 litres. Je les ai introduits dans une

cornue tubulée, munie d'un récipient refroidi à zéro, et, pendant 4 jours, j'y ai fait passer un courant de chlore ; la liqueur s'est échauffée, et durant toute l'opération il s'est dégagé des vapeurs d'acide hydrochlorique d'une odeur désagréable, qui se condensaient en partie dans le récipient avec un liquide d'un beau rouge vineux. L'huile qui était dans la cornue s'est foncée peu à peu en couleur, et est devenue aussi noire que le goudron. Ayant arrêté le courant de chlore, je l'ai agitée avec de l'eau qui s'est chargée d'acide hydrochlorique. Ce dernier ayant été saturé par l'ammoniaque, il s'est précipité une matière blanche floconneuse qui s'est réunie, après quelques instans, en globules verdâtres, d'une odeur tellement forte et pénétrante qu'il suffit de la toucher avec l'extrémité des doigts pour en être imprégné pendant 4 à 5 jours. Au contact de l'air elle noircit ; l'éther la dissout ainsi que les acides qui détruisent son odeur ; les alcalis la précipitent de ces derniers.

J'ai ensuite distillé l'huile et séparé en deux portions les produits. Le premier était limpide, très-fluide, répandant des vapeurs acides et n'éprouvant aucune altération à l'air. Le second était un peu jaune, gras, semblable à celui que l'on obtient dans la distillation du goudron. Il est resté dans la cornue une masse charbonneuse, boursoufflée, qui a laissé échapper à la fin un produit blanc cristallin, qui n'était que de l'hydrochlorate d'ammoniaque.

Les deux liqueurs soumises séparément à un refroidissement de — 10°, déposèrent l'une et l'autre, même à 5° au-dessus de zéro, une très-grande quantité de naphtaline, cristallisée dans la première en larges lames, et dans la seconde en gros grains. Pour la purifier, j'ai employé comme précédemment la filtration, les lavages à l'alcool, et enfin la sublimation ou la cristallisation dans l'alcool ; mais par ce procédé, la purification en est plus facile, parce que, cristallisée en gros grains, elle se laisse laver plus promptement.

La quantité de naphtaline obtenue par l'action du chlore est si grande, qu'il serait possible de la livrer à bas prix au commerce, si on pouvait l'utiliser.

Préparée par tous ces moyens, cette substance se distingue par son odeur analogue à celle du narcisse, et qui semble caractéristique, puisque celle qui est obtenue au moyen du chlore la conserve, quoique celui-ci ait altéré l'odeur des autres matières qui l'accompagnent.

Sa grande tendance à cristalliser n'est pas moins remarquable; l'alcool, l'éther la dissolvent et l'abandonnent par le refroidissement en belles lames nacrées; elle se sublime par une légère chaleur avant d'entrer en fusion, et cristallise en feuilles si minces que 3 ou 4 grammes suffisent pour en remplir un flacon d'un litre. Projetée dans un creuset rouge, elle ne se décompose pas et se volatilise en cristallisant dans l'air en paillettes neigeuses.

Il est très-difficile d'obtenir des cristaux réguliers; ceux que j'ai pu me procurer étaient si petits, qu'ils se volatilisaient en partie pendant que j'en mesurais les angles; ils ont la forme de lames rhomboïdales dont les angles sont environ de 122 et 78 centigr. Ces derniers sont ordinairement tronqués, alors la lame paraît hexagonale.

M. Kidd l'ayant soumise à l'action de divers réactifs, a reconnu que les acides hydrochlorique, acétique, oxalique la dissolvent en prenant une couleur d'œillet pourpre et l'abandonnent par le refroidissement; que l'acide nitrique la transforme en une substance cristallisable en aiguilles jaunes.

M. Faraday, qui a examiné l'action de l'acide sulfurique sur elle, a découvert qu'il s'y combine sans s'altérer, en donnant naissance à un nouvel acide double, qu'il a nommé acide sulfonaphtalique.

Il peut saturer les bases et former avec elles des sels qui sont tous solubles, cristallisables, et ont une très-grande analogie avec les sulfovinates.

J'ai aussi examiné l'action de différens corps sur cette substance, les résultats que j'ai obtenus tendent à prouver qu'elle se comporte avec eux comme l'alcool.

Le chlore et le brôme l'attaquent vivement avec production de chaleur et dégagement d'acide hydrochlorique et hydrobrômique; il se forme en même temps de nouveaux composés sans doute analogues à ceux qui résul-

tent de l'action du chlore sur l'hydrogène carboné.

L'iode ne l'altère pas ; ces deux corps fondent ensemble à l'aide de la chaleur et se séparent par le refroidissement. Il en est de même du phosphore, du soufre, du chlorure de soufre et du sulfure de carbone.

Le potassium s'y fond sans l'altérer. Traitée par l'acide phosphorique, elle fond, le surnage, puis se volatilise.

L'acide nitrique donne des produits compliqués et la transforme enfin en une matière presque inattaquable par cet acide.

Présumant que la matière jaune visqueuse qui passe à la troisième époque de la distillation du goudron renfermait beaucoup de naphtaline, j'ai cherché inutilement à l'isoler à l'aide de divers réactifs. L'acide hydrochlorique n'en a extrait que la matière odorante dont j'ai parlé plus haut ; elle n'est donc pas un produit de l'action du chlore. Celui-ci en se transformant en acide hydrochlorique n'a fait que la rendre soluble dans l'eau.

J'ai essayé de faire un sulfonaphtalate directement en versant sur cette matière jaune de l'acide sulfurique concentré ; j'ai exposé le mélange à une température peu élevée, il s'est dégagé de l'acide sulfureux, et la masse s'est séparée en deux produits, l'un très-noir, semblable à de la poix et surnageant l'autre qui était liquide et très-acide. J'ai saturé ce dernier par le carbonate de plomb, filtré la liqueur qui, évaporée, a déposé au bout de deux jours des cristaux sous la forme de longues lames minces très-cassantes, qui, examinées au microscope, m'ont paru appartenir au système prismatique droit rectangulaire, dont la base était remplacée par deux faces se coupant entre elles sous un angle de 146° et inclinées sur les petits pans du prisme de 127°, et ne ressemblant nullement à ceux que donne le sulfonaphtalate de plomb. Placés sur un charbon rouge, ils se boursoufflent en prenant la forme d'un champignon qui, à l'aide du chalumeau, se réduit en plomb métallique.

La naphtaline est-elle un produit de l'action du chlore sur le goudron ? existe-t-elle toute formée dans la houille ? Dans ce cas serait-elle un résultat de l'altération des an-

ciens végétaux, ou bien un de leurs produits immédiats semblable aux essences? Ce sont autant de questions importantes qui intéressent le chimiste et le géologue. On pourrait espérer trouver la solution des dernières en recherchant la naphtaline dans les végétaux actuels qui sont analogues à ceux que l'on trouve dans les houillères. Quant aux premières questions elles semblent résolues. En effet, j'ai retiré cette substance du goudron par simple distillation, et comme elle est très-volatile et peu décomposable par la chaleur, il est probable que dans les usines à gaz, elle se volatilise de la houille dans le commencement du chauffage, échappe en partie à la décomposition et va se condenser dans les barillets avec le goudron, et dans le condenseur en masses solides dont on peut l'extraire par la sublimation.

J'ai dit que tous les goudrons ne donnaient pas de la naphtaline par la simple distillation; cela paraît tenir à l'altération plus ou moins grande de l'huile qui la retient en dissolution, car le goudron qui m'en a donné le plus par ce procédé était vieux, très-épais, et exposé à l'air depuis 2 ans; tandis que ceux qui étaient nouveaux possédaient une assez grande fluidité, et ne m'ont présenté que de mauvais résultats.

La chaleur, l'air et le chlore agissent probablement de la même manière, en détruisant l'huile qui retient la naphtaline en dissolution. La chaleur ne permet d'en recueillir qu'une très-petite quantité, puisque d'après une expérience que j'ai faite, une température rouge sombre suffit pour la décomposer.

Par le chlore on n'obtient pas toute celle que le goudron renferme. Si on veut l'extraire entièrement en détruisant toute l'huile, il arrive une époque où cette dernière se transforme en une autre inaltérable par le chlore qui réagit alors sur la naphtaline, et il se forme un précipité blanc cristallin, qui est précisément le même que celui que l'on obtient en soumettant la naphtaline à l'influence du chlore. L'huile qui reste possède des propriétés différentes de celle sur laquelle on a opéré, elle est surtout remarquable par l'odeur d'essence d'anis qu'elle exhale.

Dans la distillation du goudron, on obtient un résidu charbonneux, infusible; mais si on arrète l'opération avant qu'il ne se boursouffle, par le refroidissement il se solidifie en une masse résineuse d'un beau noir, possédant une cassure conchoïdale très-facile, susceptible de se mouler à chaud et de recevoir les empreintes les plus délicates. Coulée sur de la nacre de perle, sa surface réfléchit toutes les couleurs; elle pourrait être employée bien plus avantageusement que le plâtre pour mouler différens objets. Coulée sur une surface polie, elle servirait aux physiciens à faire des miroirs noirs à une seule réflexion; malheureusement le frottement la ternit aisément.

C'est dans le laboratoire de M. Dumas, qui a bien voulu mettre ses instrumens à ma disposition et m'aider de ses conseils, que j'ai fait l'analyse de la naphtaline, qui m'a présenté des difficultés dans sa combustion par l'oxide de cuivre. Je ne suis parvenu à brûler complètement les gaz qu'en ramollissant les tubes de verre vert dans lesquels je faisais l'opération.

Voici le résultat des trois dernières analyses qui sont celles qui m'ont donné le plus d'acide carbonique.

0g,06 de naphtaline ont produit dans la

1re exp.	2e.	3e.
108 c. c. d'acide carbonique,	109.5	109.5
à 16° therm. centigr.,	15°,8	15°,8
à 768 m. m. pression,	769	769

Ce qui donne en acide carbonique :

101cc.3	102cc.8	102.8

En prenant 0,548 pour le poids d'un litre de vapeur de carbone, on a pour formule d'après les deux dernières analyses :

	Résultat observé.	Calculé.
5 at. carbone .. =	93,90	93,95
2 at. hydrogène. =	6,10	6,05
	100,00	100,00

Ce qui s'accorde avec l'analyse de M. Faraday.

Programme *du Prix de Mathématiques proposé par l'Académie impériale des Sciences de Saint-Pétersbourg dans sa séance publique du* 29 *décembre* 1831.

L'élévation et l'abaissement successifs des eaux de l'Océan a occupé les savans dans tous les âges de la philosophie; cependant l'explication des phénomènes des marées est due aux modernes. Kepler le premier avait soupçonné que leur cause devait résider dans le mouvement attractif de la lune. Newton, rattachant le pouvoir de l'Océan à sa grande loi de la pesanteur universelle, en a commencé une théorie mathématique. Les successeurs de ce grand géomètre, jusqu'à Laplace, n'ont que peu ajouté à sa théorie. Mais elle a reçu de ce dernier un grand perfectionnement.

Cependant, depuis que Laplace a publié ses recherches sur les marées, l'analyse et surtout la physique mathématique ont fait des progrès qui demandent une théorie plus conforme aux idées actuelles sur la constitution des liquides, et qui permettra peut-être de mieux accorder le calcul et l'observation, particulièrement en ce qui regarde le retard de la plus haute marée sur l'instant de la syzygie.

L'Académie propose aux savans de tous les pays la question suivante :

Déterminer le mouvement de l'Océan, en considérant toutes les forces dont l'influence peut être sensible, et comparer à l'observation les hauteurs des marées et les instans de leurs arrivées déduits de la théorie.

La chaleur du soleil et l'inégale température du fond de l'Océan ont sans doute une influence sensible sur les marées; il serait très-important d'y avoir égard; mais alors la grande difficulté du problème pourrait forcer

les auteurs de renoncer à l'espérance de la vaincre. C'est pourquoi l'Académie n'exige pas que l'on considère l'influence de la chaleur sur le mouvement de l'Océan, mais elle exige que les équations différentielles de ce mouvement soient formées en supposant les liquides composés de molécules disjointes; la démonstration de ces équations est une partie essentielle de la question. Quant à leur intégration, l'Académie verrait avec plaisir que les auteurs tiennent compte des termes divisés par la quatrième puissance de la distance de la lune; cependant la considération de ces termes n'est pas absolument exigée. L'Académie verrait avec plus de plaisir encore des méthodes d'intégration supérieures à celles qui sont connues, méthodes par lesquelles on éviterait le développement ordinaire en série de fonctions qui dépendent des forces attractives.

Le terme du concours est fixé au 1er août 1833, et le prix est de *deux cents ducats* avec la médaille du jubilé en or de la valeur de 50 ducats.

Les mémoires pourront être écrits en russe, en français, en allemand ou en latin. Chaque auteur aura soin d'accompagner son travail d'un billet cacheté contenant son nom, son état et le lieu qu'il habite, et sur lequel il inscrira la même devise qu'il aura mise en tête de son mémoire.

Les paquets seront adressés au Secrétaire perpétuel de l'Académie impériale des Sciences de St.-Pétersbourg, qui, si on le réclame, délivrera à la personne que l'auteur anonyme lui indiquera, un reçu contenant le numéro et la devise dont la pièce sera pourvue.

La décision de l'Académie sera proclamée dans sa séance publique à la fin de l'année 1833. Le mémoire couronné est la propriété de l'Académie; les autres pièces de concours pourront être retirées de chez le Secrétaire perpétuel par les personnes qui en seront chargées de la part des auteurs.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	MIDI. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	3 HEURES DU SOIR. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	9 HEURES DU SOIR. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	THERMOMÈTRE. maxim.	minim.	ÉTAT DU CIEL à midi.	VENTS à midi.
1	745,87	+ 3,2	76	744,17	+ 7,7	75	742,56	+ 9,0	75	741,26	+ 7,7	78	+ 9,2	+ 1,2	Très-nuageux, brouill.	S. E.
2	743,26	+ 7,6	80	743,05	+ 9,5	75	741,92	+ 9,3	70	742,04	+ 6,8	76	+10,5	+ 6,2	Couvert, brouillard.	S.
3	747,56	+ 4,7	75	749,88	+ 6,2	70	752,67	+ 7,2	64	756,93	+ 0,7	74	+ 7,2	+ 0,7	Nuageux.	O.
4	760,67	+ 2,3	74	761,20	+ 7,0	70	761,37	+ 8,3	70	761,55	+ 7,3	75	+ 8,3	+ 0,5	Nuageux.	S. S. O.
5	763,60	+ 7,8	80	764,04	+ 9,7	80	763,40	+10,2	78	762,60	+ 6,5	80	+10,2	+ 6,5	Couvert, brouillard.	S.
6	757,50	+ 4,0	80	755,65	+ 5,0	74	753,32	+ 6,0	74	752,40	+ 4,5	80	+ 6,0	+ 3,3	Couvert, brouillard.	S.
7	757,00	+ 6,5	74	758,28	+ 8,7	70	759,55	+ 9,2	55	762,70	+ 3,5	66	+ 9,2	+ 3,5	Nuageux.	O.
8	767,24	+ 1,3	78	767,77	+ 3,5	78	767,82	+ 5,3	75	768,94	+ 0,0	80	+ 5,3	— 0,3	Voilé.	N. O.
9	769,03	— 1,9	80	769,30	+ 2,2	76	768,15	+ 5,2	70	768,55	+ 3,5	74	+ 5,2	— 3,7	Légers nuages.	O. N. O.
10	770,00	+ 5,0	76	769,63	+ 6,6	64	768,42	+ 7,8	60	767,35	+ 3,8	76	+ 7,8	+ 3,8	Nuageux.	N.
11	762,60	+ 2,7	78	761,46	+ 3,7	68	760,17	+ 4,2	66	758,77	+ 3,1	66	+ 4,2	+ 2,2	Couvert.	N. N. O.
12	757,56	+ 2,6	74	757,15	+ 3,8	72	756,37	+ 3,4	58	755,90	+ 1,5	80	+ 3,8	+ 1,5	Couvert.	N.
13	757,32	+ 2,7	76	757,20	+ 5,0	70	756,55	+ 5,0	70	756,80	+ 3,7	76	+ 5,0	+ 2,2	Couvert	N. E.
14	757,10	+ 1,8	84	757,45	+ 3,0	84	757,14	+ 3,0	80	757,72	+ 2,3	80	+ 3,3	+ 1,5	Couvert, brouillard.	N. E.
15	758,04	— 1,0	90	757,66	+ 1,5	80	756,58	+ 2,5	65	756,00	+ 0,0	70	+ 2,5	— 2,7	Léger brouillard.	N.
16	752,76	— 1,8	80	751,70	+ 1,3	67	750,64	+ 2,4	66	750,43	— 2,8	88	+ 2,4	— 4,3	Beau.	N.
17	750,96	— 1,2	88	752,08	+ 1,5	88	753,55	+ 1,5	80	757,10	— 0,3	90	+ 1,5	— 5,0	Couvert, brouillard.	E.
18	762,57	— 1,5	90	763,22	+ 2,8	75	763,22	+ 3,8	50	764,55	— 1,3	60	+ 3,8	— 4,3	Voilé par le brouillard.	N. O.
19	764,45	+ 1,7	90	763 90	+ 4,0	78	763,62	+ 5,2	57	764,68	— 0,2	70	+ 5,2	— 0,2	Voilé.	E.
20	766 20	+ 0,3	90	765,97	+ 5,1	74	765,12	+ 7,5	57	764,54	+ 2,8	90	+ 7,5	— 3,5	Beau, brouillard.	E.
21	763,22	+ 1,2	95	762,60	+ 5,0	75	762,25	+ 6,9	58	763,37	+ 0,5	90	+ 6,9	— 1,7	Beau, brouillard.	E.
22	766,70	+ 1.3	70	766,50	+ 6,5	78	766,40	+ 9,6	70	766,83	+ 2,3	95	+ 9,6	— 3,0	Beau, brouillard.	E.
23	766,90	+ 0,5	92	765,86	+ 6,5	74	764,95	+ 9,7	50	764,50	+ 2,9	85	+10,0	— 1,0	Beau, brouillard.	N. N. O
24	761,86	+ 0 0	92	760 90	+ 5,8	80	759,37	+ 8,0	65	758,65	+ 2,8	80	+ 8,0	— 1,8	Beau.	E.
25	759,10	+ 0,5	95	759,30	+ 7,5	78	758,83	+10,5	65	760,07	+ 6,6	85	+10,5	— 1,7	Beau, brouillard.	E.
26	760,30	+ 1,3	96	759,53	+ 5,8	80	758,77	+ 9,5	68	759,50	+ 4,5	85	+ 9,5	+ 0,0	Légers nuages, brouill.	N. E.
27	760,65	+ 3,5	99	760,65	+ 8,9	76	760,15	+11,5	72	760,94	+ 4,7	90	+11,5	— 0,9	Beau, brouillard.	E. S. E.
28	761,08	+ 3,6	95	760,60	+ 9,0	76	759,84	+11,3	64	760,10	+ 1,0	80	+11,3	+ 1,0	Nuages clairs, brouill.	N. E.
29	762,17	+ 1,2	86	762,50	+ 2,1	84	762,32	+ 2,5	82	763,74	+ 1.5	86	+ 2,5	+ 0,7	Couvert, brouillard.	N.
1	758,17	+ 4,1	77	758,30	+ 6,6	73	757,92	+ 6,7	69	758,43	+ 4,4	76	+ 7,9	+ 2,2	Moyennes du 1 au 10.	Pluie en cent.
2	758,96	+ 0,6	84	758,78	+ 3,2	76	758,30	+ 3,9	66	758,65	+ 0,9	77	+ 3,9	— 1,3	Moyennes du 11 au 20.	Cour. 1,060
3	762,44	+ 1,5	90	762,06	+ 6,3	78	761,43	+ 8,8	66	761,97	+ 3,0	86	+ 8,9	— 0,9	Moyennes du 21 au 29.	Terrasse, 0,810
	759,77	+ 2,1	84	759,63	+ 5,3	75	759,13	+ 6,4	67	759,60	+ 2,8	79	+ 6,8	+ 0,0	Moyennes du mois.	+ 3,4.

De *l'action des Huiles sur le Gaz oxigène à la température atmosphérique.*

Par M. Théodore de Saussure.

En examinant l'influence des huiles sur l'air qui les environne, j'ai obtenu un produit qui avait échappé à mes premières recherches (1) ; il consiste dans le dégagement du gaz hydrogène par ces liquides, soumis au contact prolongé du gaz oxigène. Cet effet, réuni à la destruction qu'ils font de ce dernier gaz, peut contribuer à expliquer leurs inflammations spontanées, lorsqu'ils sont divisés par l'interposition du lin ou du coton, et à signaler le danger d'approcher un corps enflammé des vases où les huiles anciennes sont contenues.

Les observations que je vais décrire indiqueront d'ailleurs les différences qui se trouvent entre les huiles siccatives et les huiles non siccatives, relativement à l'absorption qu'elles font du gaz oxigène.

Mes expériences ont été faites sur du mercure, dans des récipiens cylindriques, qui contenaient, avant l'absorption du gaz, 180 ou 200 centim. c. d'oxigène extrait du chlorate de potasse. L'huile formait, à la surface du liquide métallique, une couche de 33 millim. de diamètre, et environ de 3 millim. d'épaisseur. J'ai remplacé successivement les absorptions par du nouveau gaz, avant que le précédent fût épuisé, à moins que je

---

(1) *Bibliothèque universelle, Sciences et Arts*, vol. XIII.

ne signale le contraire. L'absorption finale a été poussée plus loin que les précédentes, afin que la proportion de l'hydrogène pût être mieux évaluée dans le gaz résidu. On y trouve du gaz azote qui représente à très-peu de chose près celui qui souillait l'oxigène avant l'expérience. Les appareils étaient exposés à une lumière diffuse et à une température qui n'excédait pas 24° centig. en été, et qui s'approchait de 0° en hiver. Les volumes du gaz sont réduits à 15° du thermomètre, et à 730 m. m. du baromètre.

Huile d'olive.

Au commencement de mai, j'ai introduit dans du gaz oxigène 3,43 grammes, soit 3,725 centim. c. d'huile d'olive d'un jaune verdâtre et de première qualité.

Elle a passé d'abord cinq mois (1) sans exercer une action bien notable sur le gaz, ou sans avoir absorbé plus que son volume d'oxigène.

L'action la plus prompte a eu lieu dans tout le cours du sixième mois, ou du mois d'octobre, pendant lequel elle absorbait près d'un centim. c., soit en moyenne 0,91 centim. c. de gaz par jour, sous une température voisine de 15°. Une absorption plus faible, mais bien prononcée, s'est opérée pendant l'hiver à une tempéra-

---

(1) Je n'ai pu m'assurer de l'époque de l'extraction de cette huile qui n'était pas probablement très-récente; car, dans une expérience antérieure, une autre huile d'olive avait passé un an sans absorber plus que son volume d'oxigène; dès-lors l'absorption a commencé à être plus rapide; mais je n'ai pas continué à l'observer.

ture qui s'approchait de o°. L'huile était alors un peu plus épaisse, mais elle avait perdu la propriété de se figer; elle s'est entièrement décolorée dès les premières périodes de l'absorption.

Au bout de la première année, à dater du commencement de l'opération, cette liqueur avait absorbé 154 centim. c. de gaz.

L'absorption, dans la dernière année des quatre ans employés à cette expérience, a été de 28 centim. c.

La totalité du gaz qui a disparu pendant ces quatre années s'est élevée à 380 centim. c. Après l'opération, l'huile était très-rance; sa fluidité avait un peu diminué.

Le gaz résidu occupait 124 centim. c., qui contenaient :

Gaz acide carbonique......	81,7
— azote.................	14,9
— hydrogène............	23,2
— oxigène..............	4,2
	124

Les 23,2 centim. c. d'hydrogène ont consumé, par leur combustion, 13 d'oxigène, et ils ont formé 2,75 d'acide carbonique.

Huile d'amande douce.

J'ai placé, au commencement de mai, dans du gaz oxigène, 3,41 grammes, soit 3,725 centim. c. d'huile d'amande.

Dans la première semaine, elle a absorbé 3 centim. c.

de gaz ; elle n'a opéré aucun effet dans les cinq mois suivans.

Elle a commencé à absorber dans les trois dernières semaines d'octobre 27 centim. c. de gaz.

Dès lors l'absorption la plus rapide a eu lieu dans tout le cours des mois de novembre et de décembre, pendant lesquels elle condensait 1,81 centim. c. de gaz par jour, à une température qui n'excédait pas 10°.

Au bout de la première année, à dater du commencement de l'opération, l'huile avait absorbé 140 centim. c. de gaz.

L'absorption, pendant la dernière année des quatre ans employés à cette expérience, a été de 30 centim. c.

La somme du gaz absorbé dans ces quatre années monte à 427 cent. c. Après ce résultat, l'huile était liquide, très-rance et presque décolorée.

Le gaz résidu occupait 142 centim. c., qui contenaient :

Gaz acide carbonique.......	96
— hydrogène............	20,4
— azote................	18,7
— oxigène..............	6,9
	142

Les 20,4 centim. c. de gaz hydrogène ont détruit, pour leur combustion, 11 d'oxigène, et ils ont produit 2 d'acide carbonique.

Huile de chenevis.

Après avoir décrit l'altération du gaz oxigène par deux

huiles non siccatives, j'examinerai l'action de l'huile de chenevis, qui est siccative. L'introduction a eu lieu, au commencement de mai, avec 3,47 grammes, soit 3,725 centim. c. de cette liqueur, extraite depuis quatre jours, et colorée en jaune verdâtre foncé.

Elle n'a absorbé que 3 centim. c. de gaz pendant le premier mois ; il n'y a pas eu d'absorption pendant le mois de juin.

Dans le cours de juillet, la disparition du gaz était en moyenne d'un centim. c. par jour.

L'absorption la plus rapide s'est soutenue dans tout le cours du mois, compris entre le 15 août et le 15 septembre, pendant lequel l'huile absorbait 11 cent. c. de gaz par jour, sous une température voisine de 23°. Dans les premiers jours de l'absorption rapide, la liqueur a commencé à se décolorer, à s'épaissir et à se couvrir d'une pellicule gélatineuse.

Au bout de la première année, l'huile avait absorbé 577 centim. c. de gaz ; l'absorption s'est augmentée de 29 centim. c. dans la seconde année, et de 14 cent. c. dans la troisième; elle n'a point eu lieu dans la quatrième année, parce que, contre mon attente, le gaz résidu contenait trop peu d'oxigène. En général, l'air était trop vicié sur la fin de ces opérations, pour que l'absorption ne s'y fît pas avec beaucoup de lenteur.

La totalité du gaz qui a disparu s'élève à 620 cent. c. Après ce résultat, l'huile était très-visqueuse, et n'avait qu'une demi-liquidité.

Le gaz résidu occupait 138,5 centim. c., qui contenaient :

Gaz acide carbonique......	90,7
— azote.................	17,8
— hydrogène............	26,4
— oxigène..............	3,6
	138,5

Les 26,4 de gaz inflammable indiqués ci-dessus ont détruit, pour leur combustion, 19,8 d'oxigène, et ils ont produit 12,9 d'acide carbonique.

Huile de noix.

Je ne m'occuperai de cette huile siccative que relativement à l'absorption de l'oxigène et à la formation de l'acide carbonique. Je ne parlerai pas du dégagement de l'hydrogène, parce que, à l'époque de cette expérience, je n'avais pas remarqué ni recherché ce produit, qui est fourni sans doute par ce liquide, comme par les précédens.

J'ai introduit, au commencement de décembre, dans du gaz oxigène, 3,46 grammes, soit 3,725 centim. c. d'huile de noix récente, faite à froid.

Au bout de sept mois, soit au milieu de juin, l'huile n'avait absorbé que 3 centim. c. de gaz; l'absorption s'est augmentée de 7 centim. c., pendant les six semaines suivantes, ou jusqu'au 1er août.

Dès cette époque, la liqueur a absorbé tout d'un coup pendant une semaine 27 centim. c. de gaz par jour, sous la température de 23°.

L'absorption a depuis lors successivement diminué jusqu'à la fin d'octobre, où cette action, ne s'opérant

plus que d'une manière peu sensible, j'ai terminé l'expérience.

L'huile a absorbé en tout 578 centim. c. d'oxigène, et elle a formé 77 centim. c. d'acide carbonique. Elle s'est presque entièrement décolorée par cette opération, et elle s'est réduite à l'état d'une gelée transparente, qui ne tachait pas le papier.

En résumant les principaux effets des huiles fixes sur l'air qui les environne, on voit qu'elles sont, immédiatement après leur extraction, dans une inaction presque complète sur le gaz oxigène, ou qu'elles ne peuvent en absorber qu'une quantité très-bornée. Cette petite quantité ne paraît pas d'abord les modifier; elle suffit cependant pour leur faire éprouver, avec le temps, un changement d'état qui leur donne la faculté d'absorber rapidement une quantité de gaz beaucoup plus grande, par laquelle elles tendent à se solidifier, ou seulement à se rancir si elles ne sont pas siccatives.

L'intervalle d'inaction des huiles siccatives est détruit ou abrégé par des procédés d'oxidation qui sont souvent plus efficaces pour l'entière dessication que celui de l'exposition à l'air; ils sont connus vulgairement sous le nom impropre de *dégraissage des huiles*. On a observé que quelques-unes d'entre elles, renfermées pendant long-temps avec une quantité d'air insuffisante pour leur dessication, subissent une altération ultérieure qui les empêche de se sécher complètement à l'air libre (1).

---

(1) L'huile de lin qui a été conservée dans une bouteille à

A l'époque de la plus forte action sur l'air, les huiles siccatives diffèrent des non siccatives, en ce que les premières absorbent l'oxigène beaucoup plus abondamment, et parviennent plus promptement aux derniers termes de cette absorption.

Les huiles, avec le contact prolongé de l'oxigène, produisent du gaz acide carbonique et du gaz hydrogène; celles qui sont siccatives paraissent former, relativement à l'oxigène absorbé, moins d'acide carbonique que les huiles non siccatives. Ainsi les huiles d'olive et d'amande produisent un volume de gaz acide compris entre le quart et le cinquième de l'oxigène absorbé, tandis que pour les huiles siccatives de noix et de chenevis, l'acide carbonique n'est environ que le septième de l'oxigène absorbé. On verra que les huiles volatiles végétales que j'ai éprouvées se rapprochent à plusieurs égards des huiles fixes siccatives dans leur action sur l'air. Les premières, offrant entre elles, suivant leur espèce, des différences beaucoup plus grandes dans leur composition, doivent être plus difficilement soumises à des observations générales.

Huile volatile de lavande (Lavandula spica L.)

Au commencement de mai, j'ai mis en contact avec du gaz oxigène, 3,26 grammes, soit 3,725 centim. c.

---

moitié pleine, devient épaisse et fournit avec l'alcool une dissolution qui est avantageusement employée dans la préparation de certains vernis gras, parce qu'elle rend l'enduit résineux moins cassant. — Berzelius, *Traité de Chimie*, vol. v.

d'essence de lavande. Cette huile venait d'être rectifiée en n'en retirant à une douce chaleur que le quart. Ce produit sans couleur offre, entre les huiles volatiles que j'ai éprouvées, celle qui parvient le plus promptement, après sa rectification, au maximum de son action sur le le gaz oxigène.

Dans les douze premières heures, le gaz n'a pas été absorbé; au bout des deux jours suivans, sa disparition s'élevait à 10 centim. c.

L'absorption la plus rapide s'est opérée dans tout le cours de la semaine suivante, où l'huile a fait disparaître 161 centim. c., qui reviennent à 23 centim. de gaz par jour, sous une température de 23°.

Au bout de quatre mois et demi, ou le 23 septembre de la même année, l'absorption était presque achevée; car celle qui a eu lieu pendant les trente mois suivans, n'a été que de 30 centim. c.

La totalité du gaz absorbé s'élève à 443,5 centim. c.

Le gaz résidu occupait 165 cent. c., qui contenaient :

Gaz acide carbonique...	82,6
— oxigène...........	51
— azote.............	24,5
— hydrogène.........	6,9
	165

La quantité d'acide carbonique formé par la combustion de cet hydrogène était trop petite pour être bien appréciée.

L'huile, par l'absorption de l'oxigène, a commencé à jaunir dès les premiers jours de l'opération; on ne

pouvait apercevoir à la fin une diminution de liquidité qu'en concentrant la liqueur par l'évaporation.

Autre expérience. — Au commencement de décembre, 2,27 grammes d'essence identique à la précédente, ont été placés pendant quatre mois dans 145 centim. c. de gaz oxigène, sous une température comprise entre 0° et 12°. Le gaz absorbé n'a pas été remplacé, et je n'ai pas observé l'époque probablement antérieure où l'absorption avait cessé; elle était égale à 135 centim. c.

Le gaz résidu était dépourvu d'oxigène, et contenait 5 centim. c. d'acide carbonique, indépendamment de l'azote qui souillait l'oxigène avant l'opération.

Ce résultat, comparé au précédent, indique que l'essence ne produit des quantités très-notables d'acide carbonique et d'hydrogène que lorsqu'elle a condensé beaucoup d'oxigène.

Huile volatile de citron.

J'ai introduit, au commencement de mai, dans du gaz oxigène, 3,19 grammes, soit 3,725 centim. c. d'essence de citron, qui venait d'être rectifiée, en ne retirant à une douce chaleur que le quart de la liqueur; ce produit était sans couleur.

Dans la première semaine, l'huile a absorbé 3 cent. c. d'oxigène.

Dans les deux semaines suivantes, elle a absorbé en moyenne 4 centim. c. de gaz par jour.

La plus prompte absorption s'est soutenue environ un mois après l'introduction, pendant vingt-six jours, du-

rant lesquels l'huile absorbait 6,5 centim. c. de gaz par jour, sous une température de 23°.

Au bout d'un an, à dater du commencement de l'expérience, l'absorption s'élevait à 528 centim. c., et elle était presque achevée; car elle ne s'est augmentée que de 6 centim. c. au bout des trente mois suivans, après lesquels le gaz résidu a été analysé.

Peu de jours après le contact de l'huile avec l'oxigène, le mercure qu'elle recouvrait s'est enduit d'une couche noire qui a disparu ensuite. Après l'absorption finale, l'huile, toujours très-liquide, était colorée en jaune brun.

Le gaz résidu occupait 114,6 centim. c., qui contenaient :

Gaz acide carbonique.......	61,9
— azote..................	25,2
— oxigène................	16,8
— hydrogène..............	10,8
	114,6

Les 10,8 centim. c. d'hydrogène ont formé, dans leur combustion, 1 centim. c. d'acide carbonique, et ont détruit, à très-peu près, la moitié de leur volume d'oxigène.

Huile volatile de térébenthine.

Le 1er août, 3,208 grammes, soit 3,725 centim. c. de cette essence ont été introduits dans 197 centim. c. de gaz oxigène; elle venait d'être rectifiée à une douce chaleur par trois distillations successives, dans chacune

desquelles on n'avait retiré que le quart de la liqueur (1).

Je n'ai pas noté la disparition du gaz pendant huit mois, soit jusqu'au 1er avril, où elle s'élevait à 90 centim. c. : ce volume de gaz, ainsi que celui qui a disparu ultérieurement pendant le mois d'avril, a été remplacé le 1er mai, époque à laquelle il ne restait dans le récipient que 7 centim. c. de gaz, qui représentent à très-peu près l'azote qui souillait l'oxigène avant l'expérience.

L'absorption la plus rapide s'est soutenue dans tout le courant de mai, durant lequel l'huile condensait 3,8 centim. c. de gaz par jour, sous une température de 18 à 20 degrés.

En partant du commencement de l'expérience, l'essence a absorbé, dans un an, 440 centim. c. de gaz.

L'absorption, qui ne s'opérait dès-lors qu'avec beaucoup de lenteur, s'est augmentée de 35 centim. c. pendant les trente-trois mois suivans.

En tout, l'essence a absorbé 475 centim. c. d'oxigène; elle s'est colorée en jaune brun foncé, et elle est restée très-liquide, en tant qu'elle n'était pas concentrée par l'évaporation, et en ne tenant pas compte de la for-

---

(1) M. Oppermann a publié (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XLVII) une analyse de l'huile de térébenthine dans laquelle il a trouvé 3,67 d'oxigène pour 100 d'huile. Il ne donne pas la densité de l'essence analysée; mais la proportion de l'oxigène y est probablement trop forte, parce que pour rectifier l'essence du commerce il lui a fait subir une distillation qui a été poussée au point de laisser un résidu brun, résineux, et plus épais que l'huile. Dans cet état, le résidu laisse distiller des quantités notables d'acide ou de résine; la seconde distillation du premier produit en fournit encore.

mation d'une petite quantité de cristaux prismatiques, aplatis, volatils, décrits depuis long-temps par M. Tingry (Traité sur les Vernis), et ensuite par d'autres auteurs.

Le gaz résidu occupait 100,6 centim. c., qui contenaient :

Gaz acide carbonique.......	66
— hydrogène.............	20,5
— azote.................	13,8
— oxigène...............	0,3
	100,6

Les 20,5 d'hydrogène ont employé pour leur combustion 9,8 d'oxigène, en formant 2,5 d'acide carbonique.

D'après le détail de cette expérience, les gaz hydrogène et acide carbonique n'ont été produits en quantité considérable qu'après l'absorption de 190 centim. c. d'oxigène; on a vu que l'essence de lavande a présenté un résultat analogue; il en est probablement de même pour les autres huiles.

Relativement à la coloration, on peut remarquer que l'oxigène a produit deux effets opposés ; il a décoloré les huiles fixes, et coloré les huiles volatiles; ces résultats doivent se rapporter aux huiles fixes que j'ai citées, et à la durée de l'opération.

Il ne s'est pas trouvé une quantité apparente d'eau dans les résidus des essences avec lesquelles j'ai fait, à l'ombre, toutes ces absorptions ; mais il suffit de concentrer, à une douce chaleur, la plupart des huiles essen-

tielles ainsi oxigénées, et même d'exposer au soleil celle de térébenthine (1), pour qu'il s'en sépare un liquide aqueux très-acide. On peut attribuer le dégagement de l'hydrogène à la décomposition de cette eau, qui est formée par l'oxigénation, et qui n'a qu'une faible affinité avec le liquide résineux.

La description des autres produits de ces opérations donnera lieu à la découverte d'un grand nombre de combinaisons nouvelles, ou qui ne sont qu'imparfaitement déterminées. Je citerai, pour son abondance, le résultat de l'oxigénation de l'essence de lavande; il fournit, avec la potasse, un sel inaltérable à l'air; et remarquable par sa belle et facile cristallisation.

Naphte.

Le naphte rectifié d'Amiano a sur l'air une action beaucoup plus faible que toutes les huiles précédentes; 1,62 gramme, soit 2,145 centim. c. de ce naphte (densité, 0,753 à 16° centig.), introduits sur du mercure dans un décimètre cube d'air, n'ont pas changé, pendant un an, le volume de cette atmosphère; mais au bout de six ans, elle avait diminué de 9,4 centim. c. par l'absorption de ce volume d'oxigène, et il s'était formé 1,3 centim. c. d'acide carbonique.

Le naphte avait, après l'absorption, toute sa transparence et sa blancheur; mais il avait déposé sur les parois du récipient un léger enduit solide de couleur jaune, et le mercure s'était recouvert d'une petite quantité de

---

(1) Tingry, *Traité sur les Vernis*, vol. I.

poussière noire qui, d'après une expérience faite plus en grand, avait tous les caractères du sulfure de ce métal.

Je saisis cette occasion pour faire connaître les observations (1) qui modifient, à quelques égards, mes recherches sur le naphte d'Amiano, publiées en 1817 dans la Bibliothèque universelle.

Un kilogramme de ce naphte naturel et impur (densité, 0,836) a fourni, au bain-marie, par des rectifications répétées à une très-douce chaleur, environ 20 grammes de naphte blanc, dont la densité était 0,753 à la température de 16° centig. Quoiqu'il soit le plus léger que j'aie obtenu, on ne peut affirmer qu'il soit parvenu à son minimum de densité. Il a une force élastique égale à 7 centim. de mercure à la température de 20°,3. Il commence à bouillir à 70° du thermomètre dans un creuset de platine; mais il n'acquiert par l'ébullition une température constante qu'à 89°. Il se dissout à froid en toute proportion dans l'alcool absolu. 100 parties d'esprit de vin (densité, 0,835) n'en peuvent dissoudre que 14 parties à la température de 21°. Sa distillation, très-

---

(1) Elles ont été consignées dans l'article *Naphte* de la traduction française du *Dictionnaire de Chimie* de M. Hure, qui les a reçues en août 1821 pour cette publication; mais elles sont probablement ignorées, car M. Oppermann (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XLVII) vient de commenter sans ces corrections ma première analyse, qu'il n'a pas même d'ailleurs copiée exactement. Je transcris ici mes corrections avec les caractères qui doivent accompagner l'examen des substances qui, telles que celle-ci et plusieurs huiles essentielles, peuvent présenter dans chaque espèce des variations de composition.

lente dans un tube de porcelaine incandescent, rempli de tournures de fer, l'a converti, à 2 centièmes près, en charbon qui formait environ les deux tiers du poids du naphte, et en gaz inflammable qui contenait, dans 100 parties en poids, 52,2 de carbone, 41,4 d'hydrogène, et 6,4 d'oxigène. Ces résultats, réunis à la petite quantité de soufre, qui se combine au mercure, en contact prolongé avec le naphte, indiquent que 100 de ce dernier contiennent :

Carbone........	84,65
Hydrogène......	13,31
Oxigène........	2,04
Soufre, une trace.	
	100

Les autres propriétés de cette liqueur ne sont pas d'ailleurs sensiblement différentes de celles que j'ai trouvées au naphte rectifié d'Amiano (densité, 0,758 à 22° centig.). *Bibliothèque universelle, Sciences et Arts*, vol. IV.

RECHERCHES *sur la Cire végétale et la Cire des abeilles.*

PAR M. CH. OPPERMANN.

Depuis quelque temps il se trouve dans le commerce une cire végétale qui, pour les caractères extérieurs, diffère peu de la cire blanchie des abeilles ; elle nous vient en partie des Indes Orientales et du Japon, en

partie des Indes Occidentales et du Brésil. M. le professeur Geiger fit, il y a deux ans, des recherches sur ces deux espèces de cire, qui présentent tant d'analogie dans leurs propriétés et leur extérieur, que l'on doit présumer qu'elles viennent de la même plante.

La cire des Indes Orientales est d'un blanc jaunâtre, transparente aux bords, plus cassante et plus grasse au toucher, mais d'une consistance moins compacte que la cire des abeilles. Sa saveur est rance quand on la broie quelque temps entre les dents; sa pesanteur spécifique est de 0,97 à 15° R. Elle fond à 40°, reste encore liquide à 35° et ne se fige qu'à 34°. Fondue, elle rougit le papier de tournesol, et prend une couleur verte par le cuivre. Une goutte, versée sur du papier, n'y laisse aucune tache.

L'esprit de vin et l'éther dissolvent cette cire, avec cette différence cependant que la solution alcoolique se fige et s'épaissit par le refroidissement, tandis que la solution éthérée dépose la cire en flocons au lieu de se figer. En filtrant la solution alcoolique, on obtient un liquide très-clair, et il reste sur le filtre des traces d'une substance butireuse.

Traitée avec de la soude caustique, cette cire se transforme en savon, qu'on peut réduire en poudre au bain-marie; mêlé à 5 fois son poids d'eau, on obtient une solution qui se fige par refroidissement, et devient très-tenace. Ce savon dissous dans 4 parties d'esprit de vin bouillant donne un liquide jaunâtre qui par le refroidissement dépose des flocons blancs.

En décomposant ce savon par l'acide hydrochlorique, on obtient une substance soluble dans l'alcool, cristal-

line et qui n'a aucune ressemblance avec l'acide stéarique; elle fond à 48° R. et rougit le papier de tournesol.

En brûlant la cire avec de l'oxide de cuivre, on obtient, au moyen du nouvel appareil de M. Liebig, les résultats suivans :

Gram. 0,300 donnèrent gram. 0,770 d'acide carbonique et gram. 0,326 d'eau.

La composition de la cire du Japon serait donc, sur 100 parties, de

Carbone	70,9683
Hydrogène	12,0728
Oxigène	16,9589
	100,0000

Cire du Brésil ou des Indes Occidentales.

Cette espèce de cire ressemble beaucoup à la première. La couleur, la consistance, l'odeur sont presque les mêmes; la pellicule brun-jaunâtre qui couvre celle-ci la distingue cependant de la première espèce qui est d'un blanc mat. Elle fond à 39° et se fige à 36°. Le poids spécifique est le même. On obtient les mêmes résultats en la traitant avec l'esprit de vin ou l'éther; la première solution cependant donne une plus grande quantité de cette substance butireuse, elle est même plus rance et plus acide. Elle forme de même un savon, mais plus ferme que le premier et soluble dans l'eau.

Sa composition diffère peu de celle de la première.

Gram. 0,302 donnèrent gram. 0,796 d'acide carbonique et gram. 0,327 d'eau.

Sur 100 parties on obtiendrait donc :

Carbone	72,8788
Hydrogène	12,0297
Oxigène	15,0915
	100,0000

Cire des abeilles.

La cire des abeilles, blanchie et purifiée, a plus de dureté que les deux cires dont on vient de parler, on ne peut pas cependant la broyer comme celles-ci. Ses propriétés sont trop connues pour qu'il soit nécessaire de les décrire.

La cire végétale fondue avec 4 parties d'huile donne un mélange d'une consistance trois fois plus ferme que celui qu'on obtient avec les mêmes quantités de cire des abeilles et d'huile. Cette dernière néanmoins donne plus de consistance à la graisse que la première.

L'alcool chauffé la dissout difficilement; la solution trouble qu'on obtient se fige par refroidissement et donne une masse blanche, grenue et transparente.

L'éther bouillant forme avec la cire une solution très-claire qui se trouble par l'évaporation spontanée, elle s'épaissit ensuite et on en retire la cire sans qu'elle en ait été changée. En la traitant à froid avec le même liquide, la solution ne s'opère qu'avec lenteur et très-difficilement.

La soude caustique ne fait qu'amollir d'abord la cire,

elle la transforme ensuite en savon, mais beaucoup moins facilement que les deux précédentes; sa consistance est moins ferme. Traité avec l'acide hydrochlorique, on en obtient une substance pulvérulente, qui fond à 56° R., mais qui rougit peu le papier de tournesol; la solution alcoolique de cette substance se fige très-vite.

En brûlant la cire des abeilles avec de l'oxide de cuivre, on obtient des résultats très-différens des deux premiers; car 0,300 grammes donnèrent gram. 0,882 d'acide carbonique et gram. 0,380 d'eau, ce qui fait pour cent parties :

Carbone	81,2910
Hydrogène	14,0726
Oxigène	4,6364
	100,0000

Sur *l'Eau des sulfates de Strychnine et de Brucine.*

Par J. Liebig.

Dans mes recherches sur les bases organiques je n'étais pas toujours en possession de quantités suffisantes pour que je pusse donner à mes expériences toute l'étendue nécessaire. C'est à la complaisance de M. Wittstok que je dois une grande quantité de strychnine et de brucine d'une pureté remarquable. Je l'employai pour compléter mon travail sur les bases organiques.

La strychnine de M. Wittstok diffère, à ce qu'il me semble, de celle de M. Merk quant à la forme des cristaux. M. le professeur Rose s'est proposé d'examiner cette formation différente.

Lors de l'analyse de la cinchonine j'avais déjà indiqué que la cinchonine sèche exposée à l'action du gaz acide hydrochlorique sec se combinait avec une partie de cet acide exactement égale à celle qu'on y a trouvée au moyen de l'analyse par voie humide, mais qu'il semblait cependant que les sels de cinchonine n'étaient point à l'état d'hydrates.

La cinchonine et la strychnine sont les seules parmi ces bases qui ne contiennent point d'eau de cristallisation, on pouvait donc admettre que les sels de strychnine n'étaient pas non plus hydratés, en supposant toutefois que les analyses des sels de cinchonine par M. Baup sont exactes.

Pour m'assurer que la strychnine de M. Merk ne différait point de celle de M. Wittstok sous le rapport chimique, j'ai tâché d'en déterminer le point de saturation.

Gram. 0,536 de strychnine séchée (W) augmentèrent de gr. 0,079 dans le gaz hydrochlorique; cent parties de strychnine qui répondent à 14,6 d'acide hydrochlorique, se combineraient par conséquent avec 16,08 d'acide sulfurique. Ce résultat coïncide assez avec ceux que j'ai obtenus précédemment.

Gram. 1,000 de sulfate de strychnine séché à 100° a donné par combustion avec de l'oxide de cuivre 2,374 d'acide carbonique et 0,540 d'eau; la même quantité donna par une seconde expérience gr. 2,375 d'acide

carbonique et 0,538 d'eau. Comme 100 parties de strychnine donnent par combustion 276 p. d'acide carbonique, le sulfate sera donc composé de la manière suivante :

Strychnine	86,102
Acide sulfurique	13,828
Perte	0,160
	100,000

0,860 p. de strychnine auraient dû donner eau 0,5194, mais on en obtient 0,5370 ; ainsi il y a une différence de gr. 0,0176 en sus de ce que gr. 1,000 aurait dû donner. Mais comme cela ne fait pas même 2 p. c. du sel, il est probable que l'eau, attirée par l'oxide de cuivre, qui n'en avait pas été dépouillé par la machine pneumatique avant la combustion, avait produit cette différence.

Il suit de là que les bases végétales qui ne contiennent point d'eau de cristallisation, n'en retiennent pas non plus, pas même à l'état de sels, en les exposant à une température de 100°. Il était présumable que dans la brucine cristallisée, qui de toutes les bases végétales retient le plus d'eau, on retrouverait en partie cette eau dans ses sels.

Pour déterminer toute la quantité d'eau de cristallisation contenue dans le sulfate de brucine et celle qu'il retient quand on l'a dépouillé d'eau, on en brûla une partie dans un état de siccité égal à celui de l'air et une autre qu'on avait exposée pendant quelque temps à une température élevée pour lui enlever son eau de cristallisation. Il est très-difficile de peser le sel dans cet état, à

cause de la promptitude avec laquelle il attire les vapeurs aqueuses. Gram. 1,500, pendant qu'on les pesait, en attirèrent gram. 0,087 en moins d'un quart d'heure.

Gram. 1,000 de sulfate de brucine déshydratée donnèrent par combustion avec de l'oxide de cuivre gram. 2,130 d'acide carbonique; mais comme 100 parties de brucine sous les mêmes conditions donnent 256 parties d'acide carbonique, ces 2,130 p. d'acide carbonique répondent à 0,832 de brucine. D'après les expériences précédentes, 100 p. de brucine, répondant à 13,05 d'acide hydrochlorique, saturent 14,39 d'acide sulfurique.

La composition du sulfate de brucine serait donc la suivante :

		Par calcul.	
83,20	brucine	82,64	1 atome
11,97	acide sulfurique	12,04	1
4,83	eau	5,32	2
100,00			

Grm. 1,000 de sel à l'état de siccité de l'air donnent 0,985 d'acide carbonique et 0,596 d'eau. En calculant sa composition d'après ces données, on obtient :

	Par calcul.		
77	78,3	brucine	1 atome
11	11,5	acide sulfurique	1
12	10,2	eau	4
100	100,0		

La différence entre les résultats obtenus et ceux que donne la théorie est telle qu'on pourrait les regarder

comme approximatifs s'il s'agissait de l'analyse d'un sel inorganique. Dans ces recherches on n'a point calculé l'acide qui sature la brucine d'après le poids d'atomes de la brucine, mais d'après le point de saturation (capacité) trouvé; tous les défauts pouvant être rejetés sur l'eau que contient la brucine et dont je ne savais déterminer la quantité d'une autre manière, on pourrait du moins regarder le résultat trouvé comme constatant le résultat calculé.

Mémoire *sur les Gommes* ;

Par R. T. Guérin.

(Lu à l'Académie des Sciences le 7 novembre 1831.)

Introduction.

Lorsqu'on examine le rôle important que les gommes jouent dans la végétation, on est surpris qu'elles n'aient été l'objet que d'un petit nombre de recherches. En effet, parmi les chimistes qui les ont étudiées, on ne compte que Fourcroy, Vauquelin, M. Thomson qui se soient occupés d'une manière spéciale de certaines d'entre elles. D'autres chimistes ont fait sur quelques unes des expériences détachées, mais on ne trouve nulle part un travail suivi sur ces matières.

Le plus léger examen de ces diverses recherches montre combien sont vagues les caractères assignés pour distinguer ces matières les unes des autres; il me suffira pour le prouver de présenter un résumé de ce qui a été fait sur elles.

Fourcroy a composé un genre *gomme* ou *muqueux* de plusieurs espèces ou variétés, savoir :

La gomme du pays, la gomme arabique et la gomme adragante; il a ajouté les mucilages de graine de lin, d'oignon de lis, etc., qu'on regarde généralement comme des gommes extraites des végétaux au moyen de l'eau.

On ne voit pas pourquoi Fourcroy a fait une espèce de la gomme du pays, puisqu'il ne rapporte aucune expérience sur cette substance, sinon, dit-il, qu'étant bien choisie, elle peut remplacer la gomme arabique; ce qui tendrait à faire croire qu'il la regardait comme ayant de l'analogie avec cette dernière. Ce célèbre chimiste ayant soumis la gomme arabique à la distillation, en retira de l'acide acétique en outre de ce que donnent les substances végétales non azotées lorsqu'on les expose à l'action de la chaleur. Il a vu que 100 parties de cette même gomme traitées par l'acide nitrique ont donné de 14 à à 26 parties d'acide mucique, plus des acides malique et oxalique, et que l'acide mucique n'était pas dénaturé en le faisant bouillir avec de l'acide nitrique.

L'analyse élémentaire lui a fourni pour cent de gomme arabique :

Carbone......	23,08
Hydrogène....	11,54
Oxigène......	65,38
	100,00

A la suite de ces expériences, il ne donne pas un seul caractère pour distinguer cette espèce de la précédente.

Quant à sa troisième espèce, elle est établie parce que la gomme adragante diffère des deux premières par sa

forme, par sa dissolution plus difficile et plus visqueuse que celle de la gomme arabique, et parce qu'elle est plus pure que cette dernière.

M. Thomson a réparti les gommes de Fourcroy en trois genres, qui sont :

1°. Le genre *gomme*, qui comprend la gomme arabique, la gomme du Sénégal, la gomme du *stertulia urens*.

2°. Le genre *muqueux*, qui comprend le mucilage de graine de lin, celui de graine de coin, celui des racines de *hyacinthus non scriptus*, de l'*altea officinalis*, celui de beaucoup de *fucus* et de *lichens*.

3°. Le genre *cérasine* qui comprend la gomme adragante et la gomme du pays.

Si nous cherchons les raisons pour lesquelles le chimiste anglais a divisé les gommes en trois genres, nous voyons que la gomme adragante qu'il a mise dans son genre cérasine, ne peut être considérée comme un principe immédiat, puisque, d'après les expériences de Bucholz, elle est composée de deux parties distinctes, l'une soluble et l'autre insoluble dans l'eau.

D'après M. Thomson, la gomme du Sénégal ne différant de la gomme arabique que par une couleur plus foncée, et parce qu'elle est en morceaux plus gros que ceux de cette dernière, il n'y a aucun motif pour en faire deux espèces.

La gomme du *stertulia urens* formant avec l'eau froide une gelée comme la gomme adragante, et la gomme arabique étant soluble dans l'eau à froid, pourquoi ce chimiste n'a-t-il pas considéré la première comme une espèce de cérasine ?

La séparation du genre *muqueux* d'avec les espèces du genre *gomme* est sans fondement : d'abord le savant dont nous venons de parler n'indique aucun moyen de distinguer ces deux genres l'un de l'autre, si ce n'est que la gomme arabique précipite le silicate de potasse, tandis que le mucilage de graine de lin ne le précipite pas (ce dernier résultat est contraire à mes expériences). En outre, les espèces de son genre gomme donnent de l'acide mucique, comme le fait le mucilage de graine de lin qu'il regarde comme l'espèce la plus pure de son genre *muqueux*, tandis que le mucilage de lichens, autre espèce de *muqueux*, ne donne pas d'acide mucique, d'après les expériences de M. Berzélius sur le mucilage du *lichen islandicus*.

Vauquelin ayant traité la gomme de Bassora par l'eau soit à froid, soit à chaud, rapporte qu'elle y est insoluble. Par cette raison, on la regarde comme formant une espèce à laquelle on donne le nom de *bassorine*.

D'après plusieurs chimistes, les gommes des graines et des racines ressemblent les unes à la gomme arabique, les autres à la gomme adragante.

On donne encore le nom de *gommes* à des substances telles que celles qu'on obtient en faisant réagir l'acide sulfurique sur le ligneux et sur la gomme arabique elle-même.

Enfin M. Couverchel ayant mêlé de la fécule de pommes de terre à l'acide tartrique et à l'eau en proportions convenables, se procura à l'aide de la chaleur une substance gélatineuse, que M. Robiquet considère comme étant la *gomme normale*. D'après cet habile chimiste, *la propriété qu'elle a de ne fournir que de l'acide oxalique*

lorsqu'on la traite par l'acide nitrique, lui a fait supposer que les gommes, et en particulier la gomme arabique, pourrait bien être formée de gomme normale et d'une substance qui lui serait étrangère; c'est à celle-ci que serait due la formation de l'acide mucique.

L'exposé que je viens de présenter prouve évidemment que si les chimistes ont établi autant de genres parmi les gommes, c'est parce qu'ils ne se sont pas fait une idée juste de l'*espèce* considérée dans les principes immédiats, et parce qu'ils n'ont pas discuté la valeur des propriétés choisies pour caractériser ces substances. En effet, parmi les caractères qu'ils ont assignés, les uns sont relatifs à la forme, à la couleur, à la saveur; les autres à la transparence, à la solubilité ou à l'insolubilité dans l'eau. De toutes ces propriétés physiques, celle à laquelle on doive attacher la plus grande importance, est sans aucun doute la forme cristalline : elle peut dans certains cas servir à distinguer les substances les unes des autres, mais seule elle est insuffisante pour les classer.

Caractères essentiels pour constituer un genre parmi les substances organiques.

Lorsque les caractères physiques seuls sont insuffisans pour classer les substances, il est naturel d'avoir recours aux caractères chimiques. Parmi ceux-ci, il en est d'un ordre secondaire; tel est par exemple la solubilité ou l'insolubilité dans un liquide. D'autres, au contraire, doivent être mis au premier ordre, par exemple, la propriété qu'ont les substances organiques de se transformer constamment, à l'aide d'agens chimiques, en des produits

nouveaux bien déterminés. C'est ainsi que le genre *sucre* est parfaitement caractérisé par la propriété qu'ont les espèces qu'il renferme de se transformer en alcool et en acide carbonique au moyen du ferment. Telles sont encore les propriétés de l'oléine, des stéarines de se convertir par la potasse en acides stéarique, margarique, oléique et en glycérine. Or comme ces substances font partie de celles qui sont le mieux définies, nous pensons que pour caractériser un genre, on doit mettre au premier rang les propriétés dont jouissent des substances d'une même espèce, de se transformer constamment en des produits identiques.

Il résulte de ces considérations que la gomme arabique ne peut être confondue avec le sucre, l'amidon et le ligneux, puisqu'elle donne de l'acide mucique et de l'acide oxalique, tandis que les trois autres substances ne fournissent que ce dernier acide.

La conversion de la gomme arabique en acide mucique doit donc être considérée comme le caractère fondamental du genre *gomme* circonscrit aux matières dont nous venons de parler. Nous disons circonscrit aux matières dont nous venons de parler, parce que le sucre de lait jouit de ce caractère ; mais il est facile à distinguer des gommes par ses propriétés physiques, et surtout par sa propriété de cristalliser qui permet de l'obtenir à l'état de pureté. En outre, ce sucre ne se trouve que dans le lait des animaux, tandis que les gommes n'ont été rencontrées que dans les végétaux.

Par conséquent, d'après la règle établie par M. Chevreul de ne regarder comme *espèces* de principes immédiats que les corps dont on ne peut séparer plusieurs

sortes de matières sans en changer évidemment la nature, j'exclus de l'espèce *gomme* toutes les substances qui se réduisent par l'action de l'eau en une partie soluble et une partie insoluble. En outre, comme les matières qui sont les plus rapprochées par leur composition élémentaire des gommes ne donnent pas d'acide mucique, je ne rangerai dans le genre *gomme* que les substances qui sont douées de cette propriété.

Guidé par les vues exposées par ce savant dans le tome XIX du *Dictionnaire des Sciences naturelles*, et dans son ouvrage sur l'analyse organique, je fus conduit à rechercher :

1°. Si les gommes entièrement solubles dans l'eau, se comportaient avec ce liquide comme des espèces pures, et dans ce cas, si elles étaient identiques.

2°. Si les parties solubles dans l'eau froide des gommes qui sont incomplètement solubles dans ce liquide, donnaient de l'acide mucique, et si elles étaient identiques avec les gommes entièrement solubles.

3°. Si les parties insolubles dans l'eau des gommes incomplètement insolubles étaient identiques entre elles et avec la bassorine; enfin si elles produisaient de l'acide mucique lorsqu'on les traitait par l'acide nitrique.

Les gommes arabique, du Sénégal, adragante, de Bassora, que j'ai examinées, ont été choisies parmi les plus belles du commerce. Quant aux gommes dites du *pays*, je les ai récoltées moi-même sur les diverses espèces d'arbres qui les produisent. Toutes ont été pulvérisées et passées à travers un tamis de soie très-fin.

Les quantités d'eau hygrométriques renfermées dans

ces substances ont été déterminées en les exposant dans le vide sec à 125° jusqu'à ce qu'elles n'éprouvassent plus de perte ; expérience qui est terminée au bout de 3 h. ½ au plus. Pour obtenir cette température, on fait bouillir dans une étuve du chlorure de calcium fondu, dissous dans son poids d'eau.

Lorsqu'on dessèche à l'aide du calorique des substances susceptibles d'être altérées par cet agent, on est placé entre deux écueils, l'un de ne pas chauffer assez, l'autre de trop chauffer. Pour éviter ces deux inconvéniens, j'ai desséché des gommes à diverses températures : j'ai vu que de la gomme exposée à 100° dans le vide sec perdait moins d'eau qu'à 125° ; en outre, je me suis assuré que de la gomme soumise à 125° n'était pas altérée, car en l'analysant et la traitant par l'acide nitrique, elle a donné les mêmes résultats que celle qui avait été exposée à 100°, sauf la quantité d'eau retenue par cette dernière.

L'acide nitrique dont j'ai constamment fait usage avait pour densité 1,339 à 10°.

Les gommes m'ont offert trois espèces que je décrirai dans trois chapitres sous les noms de : *Arabine*, *Bassorine*, *Cérasine*.

Je traiterai des gommes proprement dites dans autant d'appendices à ces chapitres.

CHAPITRE Ier.

Arabine.

M. Chevreul a appelé *arabine* une espèce de principe immédiat des végétaux qui constitue la plus grande partie de la gomme arabique, dans la double intention de

rappeler le nom de la matière la plus anciennement connue qui l'ait présentée, et d'empêcher qu'on ne confonde cette espèce avec le corps qui la contient mélangée ou unie à plusieurs matières.

Propriétés de l'arabine. — Elle est incolore, insipide, inodore et transparente ; desséchée, sa cassure est vitreuse ; alors elle est friable. Portée à une température comprise entre 150° et 200°, elle se ramollit et se tire en fils. Humide, sa section ressemble à celle de la corne ; inaltérable à l'air sec, pouvant s'acidifier après plusieurs mois d'exposition dans un air humide ; insoluble dans l'alcool, incristallisable, n'éprouvant pas la fermentation alcoolique.

Il n'est pas possible de déterminer exactement le degré de solubilité de l'arabine, comme on détermine par exemple celui du sulfate de potasse ; car si à une dissolution concentrée d'arabine on ajoute une nouvelle quantité de cette substance, elle semble s'y dissoudre, mais la liqueur devient tellement visqueuse qu'elle ne peut traverser le filtre en papier. Une solution faite à 20° ne filtre plus au travers du papier quand elle contient plus de 17,75 p. d'arabine pour 100 p. d'eau ; et plus de 23,54 p. d'arabine pour 100 p. d'eau à la température de 100°.

Une solution aqueuse faite à froid ou à chaud, concentrée ou non, se conserve dans le vide, tandis que dans l'air elle devient acide. Je ferai observer cependant qu'elle peut être gardée plusieurs années sans éprouver une décomposition totale.

M. Thomson ayant indiqué le silicate de potasse comme le meilleur réactif pour reconnaître la présence

de l'arabine, j'ai fait des expériences comparatives avec ce réactif et le sous-acétate de plomb ; j'ai trouvé que ce dernier formait un précipité dans une dissolution où l'autre n'en formait pas.

Action du chlore. — Vauquelin ayant fait passer un courant de chlore pendant plusieurs jours dans une solution de gomme arabique contenant 8 onces d'eau et 2 gros de gomme, trouva cette dernière presque entièrement convertie en acide citrique.

M. Liebig répéta la même expérience sur des dissolutions de gomme arabique étendue et concentrée, seulement il ne fit passer le courant que pendant huit heures. Il n'obtint que de l'acide carbonique et de l'acide hydrochlorique, et à peine un vingtième de la gomme s'était-il décomposé.

Ces résultats ne s'accordant pas, j'ai recommencé l'expérience comme il suit :

J'ai dissous à froid 1 p. d'arabine dans 50 p. d'eau que j'ai placées dans un flacon fermant à l'émeri ; j'ai fait passer dans la dissolution un courant de chlore lavé ; au bout d'une demi-heure, la liqueur d'abord transparente est devenue louche ; après 10 heures d'un courant non interrompu, j'ai bouché le flacon, et je l'ai abandonné à la température ordinaire dans un lieu très-obscur. 24 heures après, la liqueur avait repris sa transparence, et il y avait au fond du flacon un *précipité blanc floconneux*.

La liqueur acide filtrée ne contenait que de l'acide hydrochlorique, je n'y ai pas trouvé la moindre trace d'acide citrique.

Le précipité blanc floconneux ayant été lavé à froid, rougissait la teinture de tournesol et dégageait l'odeur du chlore. Sa saveur un peu piquante laissait un arrière-goût d'amertume. Il contenait du chlore, de l'azote et de l'arabine.

Action de l'acide sulfurique. — On sait d'après M. Braconnot qu'en traitant le ligneux par l'acide sulfurique, on le convertit d'abord en une matière regardée par quelques chimistes comme semblable à l'arabine, et en second lieu en sucre de raisin. Ce chimiste distingué a vu que ce même acide convertissait l'arabine en une matière *gommeuse* qui jouissait des mêmes propriétés que celle qu'on obtient avec le ligneux, mais il n'a rien dit de la conversion de cette matière *gommeuse* en sucre de raisin.

D'après les compositions élémentaires si rapprochées du ligneux et de l'arabine, il devenait probable qu'en traitant convenablement cette dernière par l'acide sulfurique, on la convertirait en sucre de raisin. En conséquence, j'ai suivi le procédé qu'a décrit M. Braconnot pour convertir les chiffons en sucre, et j'ai employé les mêmes proportions. J'ai obtenu une liqueur alcoolique sirupeuse, un peu acide, qui a donné des cristaux grenus ayant une saveur sucrée; mais ces cristaux ont refusé de fermenter avec la levure de bière.

M. Couverchel en traitant la gomme du pays par l'acide oxalique, l'a convertie en matière sucrée semblable à celle qu'on se procure avec la fécule et l'acide sulfurique. Comme il ajoute qu'on peut substituer les acides minéraux aux acides végétaux, j'aurais dû arriver aux mêmes résultats que ce naturaliste, qui ne dit pas

avoir soumis cette matière sucrée à la fermentation alcoolique.

Action de l'acide nitrique. — Dans l'intention de savoir quelles étaient les quantités d'acide nitrique à employer pour obtenir le maximum d'acide mucique, j'ai fait un grand nombre d'expériences qui m'ont conduit aux conclusions suivantes :

L'arabine traitée à chaud par son poids d'acide nitrique n'est pas totalement attaquée.

Traitée par deux fois son poids, elle donne de l'acide mucique, et un acide que Schèele a considéré comme identique à l'acide malique. Il restait à voir si cet acide était le même que l'acide malique cristallisable des fruits ; c'est ce que j'examinerai plus loin dans un mémoire additionnel.

Traitée par quatre fois son poids d'acide nitrique, elle fournit le maximum d'acide mucique et un peu d'acide oxalique.

100 p. d'arabine chauffées avec 400 p. d'acide nitrique donnent 16,88 p. d'acide mucique et un peu d'acide oxalique.

Si l'on emploie une plus grande quantité d'acide nitrique, on a moins d'acide mucique et plus d'acide oxalique.

Ce dernier résultat est conforme à l'expérience de Cruikshanks qui, en traitant 31 grammes de gomme arabique par six fois leur poids d'acide nitrique, obtint 14 grammes d'acide oxalique et un peu d'acide mucique.

Composition élémentaire.

	Poids.		Atomes.
Carbone.......	43,81	....	6
Oxigène.......	49,85	....	5
Hydrogène.....	6,20	....	10
Azote.........	0,14		
	100,00		

L'azote y est en si petite quantité que je le regarde comme tout-à-fait étranger à la composition de l'arabine.

Appendice.

§ Ier. *Gomme arabique.*

Propriétés de la gomme. — Sa densité est 1,355. Elle est tantôt incolore, tantôt colorée en jaune, en rouge ou en brun ; ces couleurs disparaissent lorsqu'elle est exposée long-temps aux rayons solaires, et mieux encore à une température de 100°. Humectée, elle rougit le papier de tournesol ; quelquefois elle a une saveur acide.

Une dissolution aqueuse, quoique filtrée, est toujours un peu louche, ce qui provient d'une petite quantité d'une matière insoluble qui aura traversé le filtre à la faveur de l'arabine. Cette matière insoluble, restée en grande partie sur le filtre, étant chauffée donne de l'ammoniaque. Cette expérience est d'accord avec celles de Saussure et Vauquelin qui ont trouvé une matière azotée dans cette gomme.

Action de l'alcool. — La gomme arabique traitée à

diverses reprises par l'alcool concentré bouillant, lui a cédé du malate acide de chaux, des chlorures de calcium, de potassium, de l'acétate de potasse, de la chlorophylle et une matière analogue à la cire.

Action du chlore. — Lorsqu'on verse quelques gouttes d'une solution concentrée de chlore dans une dissolution colorée de gomme arabique, la couleur disparaît. Si l'on fait bouillir environ une demi-heure pour chasser le chlore et l'acide hydrochlorique, cette dissolution peut être employée sans inconvénient dans les arts.

Composition immédiate.

Eau	17,60
Cendres	3,00
Arabine	79,40
	100,00

MM. Gay-Lussac et Thenard ont trouvé :

Eau	13,43
Cendres......	2,41
Arabine......	84,16
	100,00

Comme ces célèbres chimistes ont desséché la gomme à 100° dans l'air, tandis que je l'ai desséchée dans le vide sec à 125°, il n'est pas étonnant que j'obtienne plus d'eau hygrométrique.

Il est à remarquer que la quantité de cendres que j'ai

trouvée est la même que celle que Vauquelin a donnée.

Examen des cendres. — Elles renferment du carbonate de potasse, de chaux, très-peu de phosphate de chaux, du chlorure de potassium, de l'oxide de fer, de l'alumine, de la silice et de la magnésie.

Vauquelin annonçant dans un mémoire inséré dans le LIV[e] volume des *Annales de Chimie*, que la gomme arabique étant incinérée ne donnait pas de potasse, j'ai examiné un très-grand nombre d'échantillons de cette gomme diversement colorés, et j'ai trouvé toujours beaucoup de carbonate de potasse dans les cendres.

§ II. *Gomme du Sénégal.*

Propriétés de la gomme. — Sa densité est 1,436. Elle se présente en morceaux qui sont quelquefois de la grosseur du poing, ayant une forme ovoïde, souvent creux. Ses autres propriétés sont les mêmes que celles de la gomme arabique.

100 p. d'eau en dissolvent à 20°, 18,49 p., et à 100°, 24,17 p.

L'alcool bouillant, le chlore, les acides sulfurique et nitrique agissent sur cette gomme comme sur la gomme arabique.

100 p. chauffées avec 500 parties d'acide nitrique donnent 16,70 p. d'acide mucique et de l'acide oxalique.

Composition immédiate.		*Composition élémentaire.*		
	Poids.		Poids.	Atomes.
Eau....	16,10	Carbone..	43,59	... 6
Cendres.	2,80	Oxigène..	50,07	... 5
Arabine.	81,10	Hydrogène	6,23	... 10
	100,00	Azote....	0,11	
			100,00	

On voit que la composition élémentaire de cette gomme est sensiblement la même que celle de l'arabine.

Les cendres contiennent les mêmes substances que celles de la gomme arabique.

§ III. *Mucilage de la graine de lin mondée.*

Propriétés du mucilage. — Desséché au bain-marie, il se présente sous la forme de plaques rousses, cassantes, faciles à pulvériser, ayant une odeur particulière que Vauquelin a comparée à celle de l'osmazôme ; il craque sous la dent, il rougit le tournesol, il épaissit beaucoup l'eau dans laquelle il se gonfle considérablement. Il est insoluble dans l'alcool, incristallisable ; il ne précipite ni par la noix de galles, ni par le chlore ; il ne se colore pas en bleu par l'iode. Cependant si, au lieu de le préparer avec de la graine de lin du commerce mondée, on se sert de la *farine* de graine de lin du commerce, alors il se colore en bleu, ce qui provient sans doute de ce qu'il est mélangé avec la farine de quelques céréales.

Ce mucilage mis dans l'eau froide ou chaude se sépare en deux parties, l'une soluble et l'autre insoluble. Cette dernière, traitée par l'acide nitrique, ne donnant pas d'acide mucique, je ne l'ai pas étudiée.

Chauffé dans un tube de verre il donne de l'ammoniaque.

Préparation. — On traite à une chaleur de 50 à 60° une partie de graine de lin mondée par huit parties d'eau pendant une demi-heure; on obtient un mucilage acide très-épais qu'on passe au travers d'une toile à larges mailles à l'aide de la torsion. On traite de nouveau le résidu qui est sur la toile par la même quantité d'eau que primitivement et pendant le même temps, on passe au travers de la toile. On fait encore un autre traitement après lequel la graine doit être abandonnée. Ce mucilage est évaporé promptement au bain-marie dans une capsule en porcelaine, et non en métal, parce que la matière adhère si fortement aux parois de ce dernier qu'il est très-difficile de l'en détacher.

Traité par l'acide nitrique, il donne de l'acide mucique.

Composition immédiate.		*Composition élémentaire.*			
	Poids.		Poids.		Poids.
Eau.........	10,30	Carbone..	34,30	......	34,30
Cendres.....	7,11	Azote....	7,27	......	7,27
P. soluble....	52,70	Oxigène..	52,78	eau ...	50,88
P. insoluble..	29,89	Hydrogène	5,65	oxigène .	7,55
	100,00		100,00		100,00

Les cendres renferment des carbonates de potasse, de chaux, du phosphate de chaux, du chlorure de potas-

sium, du sulfate de potasse, de l'oxide de fer, de l'alumine et de la silice.

Art. Ier. *Partie soluble de la graine de lin mondée.*

Propriétés. — 100 p. d'eau en dissolvent, à 20°, 18,01 p., et à 100°, 23,71 p.

100 p. chauffées avec 400 p. d'acide nitrique donnent 14,25 p. d'acide mucique et de l'acide oxalique.

Ses autres propriétés sont les mêmes que celles de l'arabine.

Préparation. — On met une partie de graine de lin avec cent parties d'eau froide, etc.; la suite de l'opération est analogue à celle qu'on a donnée pour la préparation de la partie soluble de la gomme adragante.

Composition immédiate.

	Poids.
Eau.........	14,00
Cendres......	18,50
Arabine et matière azotée.	67,50
	100,00

Composition élémentaire.

	Poids.	Atomes.
Carbone..	44,75	6
Azote....	1,01	
Oxigène..	48,68	5
Hydrogène	5,56	9
	100,00	

Il est probable que l'azote provient de la partie insoluble qui passe au travers du filtre à l'aide de la partie soluble.

Chapitre II.

Bassorine.

Propriétés. — Elle est solide, incolore, demi-transparente, insipide, inodore, incristallisable, difficile à pulvériser.

Elle est insoluble dans l'eau froide ou chaude, seulement elle l'absorbe en se gonflant considérablement. L'alcool ne peut la dissoudre; elle n'éprouve pas la fermentation alcoolique.

100 p. chauffées avec 1000 p. d'acide nitrique ont fourni 22,61 p. d'acide mucique et de l'acide oxalique.

Traitée par l'acide sulfurique, elle donne une matière cristallisable ayant une saveur sucrée qui n'éprouve pas la fermentation alcoolique.

Préparation. — On lave à froid la gomme de Bassora à grande eau, on décante la liqueur, on continue ce traitement jusqu'à ce que l'eau n'enlève plus rien à cette gomme; alors on laisse égoutter le résidu, on le sèche entre des toiles, puis on finit de chasser l'eau en l'exposant au bain-marie dans une capsule d'argent.

Composition élémentaire.

	Poids.	Atomes.
Carbone........	37,28	10
Oxigène........	55,87	11
Hydrogène......	6,85	22
	100,00	

Remarque. — M. Pelletier a extrait des gommes-résines une substance à laquelle il a donné le nom de *bassorine* ; plusieurs de ses propriétés ressemblent à celles de la matière que je viens de décrire, mais comme ce chimiste n'en donne pas l'analyse élémentaire, ni qu'il ne dit pas avoir obtenu de l'acide mucique en la traitant par l'acide nitrique, je ne sais si elle est la même que la partie insoluble de la gomme de Bassora. Quoi qu'il en soit, j'entends par *bassorine* la partie organique insoluble dans l'eau de la gomme de Bassora du commerce.

Appendice.

§ Ier. *Gomme de Bassora.*

Propriétés. — Sa densité est 1,359. Elle est d'un blanc légèrement jaunâtre, en morceaux d'une grosseur moyenne; les uns offrent des cavités, les autres sont aplatis et sillonnés; d'autres présentent des excroissances.

Vauquelin ayant mis cette gomme pendant cinq jours en macération dans l'eau froide, trouva qu'il ne s'en était pas dissous la plus petite quantité; il en fut de même avec l'eau bouillante.

Ces résultats étant contraires aux miens, j'ai recommencé plusieurs fois mes expériences, et j'ai toujours obtenu deux parties, l'une soluble et l'autre insoluble dans l'eau.

La gomme de Bassora se gonfle beaucoup dans l'eau; traitée par l'alcool bouillant, elle donne de la chlorophylle, une matière analogue à la cire, de l'acétate de potasse, du chlorure de calcium et du malate acide de chaux.

Composition immédiate.

Eau..........	21,89
Cendres.......	5,60
Arabine.......	11,20
Bassorine	61,31
	100,00

Art. Ier. *Partie soluble de la gomme de Bassora.*

Ses propriétés sont semblables à celles de l'arabine.

100 p. d'eau en dissolvent, à 20°, 17,28 p., et à 100°, 22,98 p.

100 p. chauffées avec 400 p. d'acide nitrique ont fourni 15,42 p. d'acide mucique et de l'acide oxalique.

Préparation. — On fait digérer pendant une heure la gomme de Bassora dans 100 p. d'eau froide, en remuant de temps à autre ; on décante la liqueur, on la passe sur un filtre en papier. Ce liquide filtré est évaporé promptement à siccité au bain-marie. On continue ce traitement jusqu'à ce que l'eau ne dissolve plus de matière organique. Si l'on chauffait plus de 24 à 36 heures la dissolution sans l'évaporer à siccité, elle pourrait s'altérer et devenir acide.

Composition immédiate.

	Poids.
Eau.....	12,30
Cendres..	6,50
Arabine..	81,20
	100,00

Composition élémentaire.

	Poids.	Atomes.
Carbone...	43,46	6
Oxigène ...	50,28	5
Hydrogène.	6,26	10
	100,00	

Cette gomme est, comme on le voit, identique avec l'arabine.

Art. II. *Partie insoluble de la gomme de Bassora.*

Elle est formée de bassorine retenant du phosphate de chaux, de l'alumine, de la silice, de l'oxide de fer et de la magnésie.

§ II. *Gomme adragante.*

Propriétés. — Sa densité est 1,384. Chauffée entre 40 et 50°, elle se réduit plus facilement en poudre qu'à la température ordinaire; mise dans l'eau, elle s'y gonfle prodigieusement et forme avec elle un mucilage fort épais. Si l'on abandonne ce mucilage à l'air, il répand au bout de quelques semaines, surtout si la température est élevée, une odeur semblable à celle de l'amidon placé dans les mêmes circonstances, et à celle de l'acide butirique.

Lorsqu'on fait bouillir de la gomme adragante avec de l'eau, de manière à l'amener à l'état d'empois, si l'on y verse quelques gouttes d'une solution alcoolique d'iode, la partie touchée devient d'un bleu très-foncé d'abord, et il se manifeste les mêmes phénomènes qu'éprouve l'amidon.

Cette propriété avait été aperçue dans la gomme adragante, mais on n'avait pas démontré qu'elle n'était due qu'à la partie insoluble de cette gomme, et on n'avait pas constaté la présence de l'amidon. Pour découvrir cette substance, j'entrepris les expériences suivantes, en me servant du microscope de M. Raspail, et en sui-

vant la marche qu'il a tracée dans ses recherches sur la fécule.

Un morceau de gomme adragante d'une mince épaisseur, vu à l'œil nu, ne présente aucune forme régulière ; mais au microscope on y aperçoit çà et là de petits grains arrondis, semblables à ceux de l'amidon, parmi d'autres grains plus gros et de forme oblongue. Le plus souvent ces petits grains forment entre eux des groupes. Si on y verse de l'eau, ils gonflent considérablement, se confondent, et il apparaît une matière visqueuse.

Si, après avoir divisé autant que possible de la gomme adragante humectée, on la place sur le porte-objet à côté de quelques globules d'amidon, en évitant que ces deux substances ne se touchent, puis qu'on y verse une goutte d'une solution d'iode, l'amidon se colore entièrement en bleu, tandis qu'il n'y a que les grains arrondis de la gomme qui affectent cette couleur ; les grains oblongs restent constamment blancs, quelle que soit la quantité d'iode qu'on ajoute.

D'après M. Raspail, lorsqu'on met dans un verre de montre de l'amidon et de l'eau, puis qu'on chauffe légèrement, l'œil armé du microscope voit les grains se dilater, devenir plus transparens, s'aplatir, se vider comme un sac, et donner une matière visqueuse.

En remplaçant l'amidon par de la gomme adragante humectée et très-divisée, les phénomènes ont lieu pour les grains arrondis ; quant à ceux qui ne le sont pas, ils ont toujours plus de consistance que les premiers, et ne se vident pas comme eux.

Voulant savoir si la gomme adragante se comportait avec l'eau chaude comme le fait l'amidon, j'ai tenu cette

gomme en ébullition avec 40 fois son poids d'eau pendant 1 heure, j'ai filtré la liqueur au travers d'un triple filtre. La liqueur filtrée était très-transparente, elle ne s'est pas colorée par l'iode, tandis que la partie insoluble restée sur le filtre s'est toujours colorée en bleu.

Composition immédiate.

Eau	11,10
Cendres	2,50
Arabine	53,30
Bassorine et amidon insoluble.	33,10
	100,00

Les cendres offrent les mêmes substances que celles des autres gommes.

Bucholz, qui a publié un travail sur la gomme adragante, l'á trouvée composée de :

Partie soluble	57
Partie insoluble	43
	100

Ce chimiste regarde comme partie gommeuse tout ce qui a été dissous par l'eau, en sorte qu'il prend la différence entre la gomme adragante et le résidu de l'évaporation à sec de la solution aqueuse ; cette différence est pour lui la partie insoluble de cette gomme, partie qu'il nomme *gélatineuse*, et qu'il considère comme un principe particulier, quoiqu'il ne l'ait soumise à aucune expérience propre à en déterminer l'espèce.

D'après cette manière d'opérer, il néglige l'eau et les

cendres renfermées dans la gomme adragante et dans les parties soluble et insoluble de cette gomme. Il n'est donc pas étonnant que nos résultats diffèrent de beaucoup.

Art. Ier. *Partie soluble de la gomme adragante.*

Propriétés. — Elles sont les mêmes que celles de l'arabine.

100 p. d'eau en dissolvent, à 20°, 17,43 p., et à 100°, 23,34 p.

100 p. chauffées avec 400 p. d'acide nitrique ont donné 15,21 p. d'acide mucique et de l'acide oxalique.

Préparation. — On traite à froid 1 partie de gomme adragante par 100 parties d'eau, on agite pendant quelque temps, on décante la liqueur que l'on passe au travers d'un filtre en papier; on continue ce traitement jusqu'à ce que le liquide décanté ne contienne que très-peu de matière soluble. La liqueur filtrée est évaporée promptement au bain-marie dans une capsule d'argent.

Composition immédiate.

	Poids.
Eau.....	12,10
Cendres..	11,50
Arabine..	76,40
	100,00

Composition élémentaire.

	Poids.	Atomes.
Carbone...	43,01	6
Oxigène...	50,66	5
Hydrogène.	6,33	10
	100,00	

Art. II. *Partie insoluble de la gomme adragante.*

Propriétés. — Elle se présente sous la forme d'écailles d'un blanc sale, assez faciles à pulvériser ; elle est incristallisable, inodore, insipide, inaltérable à l'air sec, insoluble dans l'eau soit à froid soit à chaud, seulement elle absorbe ce liquide en se gonflant beaucoup, et forme un mucilage très-épais ; elle est insoluble dans l'alcool ; elle se colore en bleu par l'iode.

100 p. chauffées avec 1000 p. d'acide nitrique ont fourni 22,53 p. d'acide mucique et de l'acide oxalique.

Préparation. — On fait tomber un filet d'eau pendant 20 heures sur de la gomme adragante placée sur un tamis de soie, on la malaxe de temps à autre, ensuite on dessèche le résidu entre plusieurs toiles, et l'on finit de chasser l'eau en exposant la matière à la chaleur du bain-marie dans une capsule d'argent.

Composition immédiate.		*Composition élémentaire.*		
	Poids.		Poids.	Atom.
Eau	18,71	Carbone. .	35,79	9
Cendres.	4,27	Oxigène. .	57,10	11
Bassorine et amidon insoluble. .	77,02	Hydrogène	7,11	22
	100,00		100,00	

Chapitre III.

Cérasine.

Composition immédiate.

Eau	8,40
Cendres	1,00
Cérasine...........	90,60
	100,00

Propriétés. — Elle est solide, incolore, demi-transparente, insipide, inodore, incristallisable, facile à pulvériser.

Elle est insoluble dans l'alcool, elle n'éprouve pas la fermentation alcoolique. Elle se gonfle un peu dans l'eau froide sans s'y dissoudre; elle nous offre avec l'eau bouillante des phénomènes dignes de remarque.

Un gramme de cérasine mis avec deux litres d'eau dans un matras en verre, a été tenu en ébullition pendant 6 heures, en ayant soin d'ajouter de l'eau de temps à autre; au bout de ce temps la liqueur transparente a été évaporée à siccité dans une capsule en platine, le résidu était composé comme il suit :

Eau.........	8,402
Cendres.....	1,011
Arabine.....	90,587
	100,000

Cette composition, comparée à celle de la cérasine avant son ébullition, nous montre qu'elles ne diffèrent

entre elles que de 0,011 dans les cendres, et que de 0,013 dans la substance organique. Or nous savons, d'après des recherches de Schèele, que lorsqu'on fait bouillir de l'eau pendant long-temps dans un vase en verre, ce dernier est toujours attaqué et cède au liquide une petite quantité de matières qui entrent dans sa composition.

Quant à la différence 0,013, elle est dans la limite des erreurs que l'on peut commettre dans de pareilles expériences.

Si, après avoir dissous la cérasine dans l'eau bouillante, on reprend le résidu par ce liquide, on trouve que 100 p. d'eau dissolvent, à 20°, 13,15 p. de gomme, et à 100°, 19,03.

Si l'on observe en outre que la composition élémentaire de la gomme du cerisier ne diffère que de très-peu de celle de l'arabine, on pourra conclure que la partie insoluble à froid de la gomme du cerisier devient soluble dans l'eau bouillante sans rien absorber soit à ce liquide, soit à l'air, et qu'elle se transforme en arabine.

Il me semble que l'on peut se rendre compte de cette transformation en ayant égard aux circonstances où les gommes ont pris naissance. En effet, les gommes arabique, du Sénégal découlent de certains arbres dans des pays où la température est plus élevée que dans nos climats, et puisqu'en faisant bouillir la cérasine dans l'eau, on obtient de l'arabine, ne peut-on pas en conclure que la chaleur artificielle remplace jusqu'à un certain point la chaleur naturelle aux climats de l'Asie et de l'Afrique?

Préparation. — On traite une partie de gomme du cerisier par 400 parties d'eau à la température de 20°,

on abandonne le tout pendant 12 heures en ayant soin d'agiter, on décante la liqueur qu'on remplace par la même quantité d'eau ; on continue ce traitement jusqu'à ce que ce liquide n'enlève plus rien à la gomme. Alors on fait égoutter la partie insoluble sur une toile, puis on la dessèche au bain-marie.

La matière insoluble dans l'eau froide de la gomme du cerisier et des autres gommes du pays a été confondue par M. Thomson avec la gomme adragante sous le nom commun de *cérasine*, mais on doit les distinguer l'une de l'autre ; car la partie insoluble dans l'eau de la gomme du pays donne à très-peu près la même quantité d'acide mucique que l'arabine, tandis que la bassorine en donne plus. En outre, celle-ci n'éprouve pas de changement de la part de l'eau bouillante, lorsque l'autre en éprouve un tel qu'elle est dissoute et changée en arabine.

Je réserverai le nom de *cérasine* à la partie des gommes du pays qui n'est pas soluble dans l'eau froide.

D'après ce qui précède, on pourrait considérer la cérasine comme *isomère* avec l'arabine, ou bien en faire une sous-espèce de cette dernière.

Appendice.

§ Ier. *Gomme du cerisier.*

Propriétés. — Sa densité est 1,475. Elle est incolore ou colorée comme la gomme arabique ; elle se présente en morceaux arrondis de grosseur variable, assez semblables à ceux de la gomme du Sénégal, ou elle a la

forme de stalactites. Elle contient souvent des fragmens de ligneux dans son intérieur ; elle rougit le papier de tournesol ; elle a parfois une saveur acide.

La chaleur, la lumière et le chlore agissent sur cette gomme comme sur la gomme arabique.

Mise en morceaux dans l'eau froide, elle se gonfle lentement et ne se dissout qu'en partie, quelle que soit la quantité de ce liquide. Si on la fait bouillir pendant quelques heures dans une grande quantité d'eau, elle se dissout complètement (à l'exception de quelques traces de ligneux).

M. Thomson rapporte que la dissolution de la gomme du cerisier ne précipite pas par l'alcool, tandis que, d'après mes expériences, elle précipite constamment.

Traitée par l'alcool, les acides sulfurique et nitrique, elle donne les mêmes produits que la gomme arabique.

100 p. chauffées avec 400 p. d'acide nitrique ont fourni 15,54 p. d'acide mucique et de l'acide oxalique.

Composition immédiate.

	Poids.
Eau.....	12,00
Cendres..	1,00
Arabine..	52,10
Cérasine.	34,90
	100,00

Composition élémentaire.

	Poids.	Atomes.
Carbone....	43,69	6
Oxigène.....	50,08	5
Hydrogène..	6,23	10
	100,00	

Les cendres renferment les mêmes substances que celles de la gomme arabique, à l'exception du sulfate de potasse qui ne se trouve pas dans cette dernière.

§ II. *Gomme de l'abricotier.*

Propriétés. — Sa densité est 1,469. Elle est en tout semblable à la gomme du cerisier.

100 p. chauffées avec 400 p. d'acide nitrique ont donné 15,97 p. d'acide mucique et de l'acide oxalique.

Composition immédiate.		*Composition élémentaire.*		
	Poids.		Poids.	Atom.
Eau	6,82	Carbone	44,03	6
Cendres	3,33	Oxigène	49,76	5
Arabine et cérasine	89,85	Hydrogène	6,21	10
	100,00		100,00	

§ III. *Gomme du prunier.*

Propriétés. — Sa densité est 1,491. Elle est semblable en tout à la gomme du cerisier.

100 p. chauffées avec 400 p. d'acide nitrique ont fourni 15,78 p. d'acide mucique et de l'acide oxalique.

Composition immédiate.		*Composition élémentaire.*		
	Poids.		Poids.	Atom.
Eau	15,15	Carbone	44,56	6
Cendres	2,62	Oxigène	49,29	5
Arabine et cérasine	82,23	Hydrogène	6,15	10
	100,00		100,00	

§ IV. *Gomme du pêcher.*

Propriétés. — Sa densité est 1,421. Ses autres propriétés sont les mêmes que celles du cerisier.

100 p. chauffées avec 400 p. d'acide nitrique ont donné 14,99 d'acide mucique et de l'acide oxalique.

Composition immédiate.

	Poids.
Eau	14,21
Cendres	3,19
Arabine et cérasine	82,60
	100,00

Composition élémentaire.

	Poids.	Atom.
Carbone	43,17	6
Oxigène	50,52	5
Hydrogène	6,31	10
	100,00	

§ V. *Gomme de l'amandier.*

Propriétés. — Sa densité est 1,53. Elle est en tout semblable à la gomme du cerisier.

100 p. chauffées avec 400 p. d'acide nitrique ont donné 15,03 p. d'acide mucique et de l'acide oxalique.

Composition immédiate.

	Poids.
Eau	13,79
Cendres	2,97
Arabine et cérasine	83,24
	100,00

Composition élémentaire.

	Poids.	Atom.
Carbone	43,79	6
Oxigène	49,97	5
Hydrogène	6,24	10
	100,00	

Mémoire additionnel.

§ Ier. *Sucre de lait.*

Composition immédiate.

Eau	0,80
Cendres	0,02
Sucre de lait	99,18
	100,00

Les gommes et le sucre de lait étant les seules substances qui, chauffées avec l'acide nitrique, donnent des acides oxalique et mucique, il était bon de connaître lesquelles de ces matières en fournissaient le plus.

100 p. d'eau dissolvent, à 20°, 10,91 p. de sucre de lait, et à 100°, 96,70 p.

100 p. de sucre de lait chauffées avec 600 p. d'acide nitrique donnent 28,62 p. d'acide mucique pour le maximum de ce que l'on peut obtenir, plus de l'acide oxalique.

L'acide mucique obtenu du sucre de lait ou des gommes étant dissous dans l'eau bouillante, cristallise par le refroidissement en petites écailles qui offrent sur leurs bords une multitude de petits cristaux qui m'ont paru être des prismes à base rectangulaire, entrelacés les uns dans les autres.

§ II. *Expériences entreprises pour déterminer si l'acide malique artificiel est identique à l'acide malique cristallisable des fruits.*

Schèele ayant vu qu'il se formait un acide particulier,

qu'il nomma malique, lorsqu'on fait agir l'acide nitrique sur le muqueux dans des circonstances déterminées, Fourcroy et Vauquelin répétèrent les expériences de cet illustre chimiste, et décrivirent ce nouvel acide incristallisable qu'ils regardèrent comme identique à l'acide malique des fruits. A cette époque, ce dernier acide n'ayant pas été obtenu à l'état cristallin, on pouvait les confondre l'un avec l'autre; mais aujourd'hui qu'on obtient cristallisé l'acide malique des fruits, j'ai pensé qu'il ne serait pas inutile d'examiner de nouveau l'acide malique *artificiel*. Pour le préparer j'ai employé le procédé suivant :

1 p. de gomme arabique a été traitée par 2 p. d'acide nitrique étendues de la moitié de leur poids d'eau, on a fait chauffer légèrement jusqu'à ce que toute la gomme fût dissoute, puis on a tenu la liqueur pendant 2 heures en ébullition lente. Après l'avoir étendue d'eau, on l'a neutralisée avec l'ammoniaque, on y a versé du chlorure de calcium afin de précipiter l'acide oxalique qui se serait formé, puis on a jeté le tout sur un filtre. Dans la liqueur jaune, rougeâtre, filtrée, on a versé du nitrate neutre de plomb; il s'est formé un précipité jaunâtre qu'on a passé au travers d'une toile et lavé à grande eau. Ce précipité a été décomposé par un courant d'hydrogène sulfuré lavé. La liqueur acide a été jetée sur un filtre (lavé préalablement avec de l'acide hydrochlorique), puis évaporée à une douce chaleur.

On remarque que la liqueur jaunâtre se colore en jaune brun à mesure que l'évaporation avance vers sa fin. Lorsqu'elle est suffisamment concentrée, on la neutralise avec de l'ammoniaque, et on la fait évaporer jus-

qu'à ce qu'elle commence à cristalliser. Les cristaux noirâtres sont lavés avec de l'eau froide, et après plusieurs cristallisations ils deviennent incolores. Alors on les dissout dans l'eau, et on y verse du nitrate neutre de plomb; on obtient un précipité blanc floconneux qu'on lave. Ce précipité étant mis en suspension dans un peu d'eau dans laquelle on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré lavé, on a une liqueur incolore que l'on jette sur un filtre (préalablement lavé avec de l'acide hydrochlorique), on la fait évaporer à une douce chaleur; on obtient un liquide sirupeux qui refuse de cristalliser.

Propriétés de l'acide. — Il est incolore ou légèrement coloré en jaune; il rougit le tournesol; sa saveur est semblable à celle de l'acide malique; il est inodore; il est plus dense que l'eau.

Exposé à l'action du feu il se décompose très-facilement et laisse un charbon assez difficile à incinérer.

Il est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Les eaux de chaux, de baryte, de strontiane sont précipitées par cet acide dont un léger excès redissout les précipités.

Sel de plomb. — Il précipite en flocons volumineux incolores le sous-acétate, l'acétate et le nitrate de plomb; le précipité est insoluble dans l'eau froide, et dans un excès de cet acide; il est un peu soluble dans l'eau bouillante qui laisse déposer par le refroidissement des petites paillettes.

Chauffé dans un tube, il donne un résidu qui, refroidi sans le contact de l'air, puis projeté dans ce gaz, produit des globules incandescens, laissant des traces d'une vapeur épaisse.

Sel acide d'ammoniaque. — Cet acide neutralisé par l'ammoniaque et exposé à une douce chaleur donne lieu à un sel acide qui cristallise en prismes incolores à base rectangulaire. Sa saveur est légèrement acide; il est très-peu soluble dans l'eau froide et très-soluble dans l'eau bouillante. Il est insoluble dans l'alcool.

Remarque. — N'ayant pu faire qu'une seule fois l'analyse de cet acide, je ne la présenterai pas; je m'occupe de la répéter, et je continue mes recherches sur ce nouvel acide.

Cet acide peut encore être obtenu en traitant 1 partie de sucre de canne, ou 1 partie d'amidon, par une demi-partie d'acide nitrique, en suivant le procédé que j'ai indiqué pour la gomme.

Résumé.

L'exposé que je viens de présenter des divers travaux des chimistes montre tout le vague des caractères assignés pour constituer soit le *genre*, soit l'*espèce gomme*.

La classification des principes immédiats en différens genres, telle qu'il est possible de l'établir aujourd'hui, étant beaucoup moins importante que ne l'est la distinction des espèces, parce que cette classification ne peut être dans l'état actuel de la science qu'un artifice propre à aider la mémoire pour retenir les propriétés principales des *espèces*, on prend arbitrairement pour type d'un *genre* une ou plusieurs propriétés chimiques. Cependant celles qui me paraissent du premier ordre sont les propriétés qui se rapportent aux transformations des *espèces* en des produits identiques.

Quant à la détermination de l'*espèce*, il n'en est plus de même que pour le genre ; il faut avoir recours à la nature, à la proportion et à l'arrangement des élémens, avant de prononcer si un principe immédiat appartient à telle ou telle espèce.

D'après ces considérations, je prends pour type du genre *gomme* la conversion en acide mucique, caractère qui doit être circonscrit aux matières qui tendent à se confondre avec la gomme arabique.

Je divise les gommes en trois types, dont deux, l'*arabine* et la *bassorine*, sont bien caractérisés comme *espèces*, et dont le troisième, la *cérasine*, distincte de l'*arabine* sous le rapport de son insolubilité dans l'eau froide, s'en rapproche par sa conversion en *arabine* dans l'eau bouillante. Cette dernière propriété empêche qu'on ne la confonde avec la *bassorine*.

Les gommes arabique et du Sénégal sont composées, pour la plus grande partie, d'arabine, d'un peu de chlorophylle, d'une matière analogue à la cire, d'acétate de potasse, de malate acide de chaux (ce qui explique pourquoi ces gommes sont le plus souvent acides), des traces d'une matière azotée, et de substances fixes au feu.

La gomme de Bassora du commerce est composée d'arabine, de bassorine, de chlorophylle, d'une matière analogue à la cire, de malate acide de chaux, d'acétate de potasse, et de matières fixes au feu.

Nous conclurons des expériences faites sur la gomme adragante :

1°. Qu'elle renferme des globules de diverses formes, les uns arrondis, les autres oblongs ; les premiers res-

semblent par la forme et par le volume à ceux de la pomme de terre ; ce sont les seuls qui se colorent en bleu par l'iode.

2°. Que les globules arrondis ne diffèrent de ceux de l'amidon de pomme de terre qu'en ce que la partie intérieure des derniers est de l'amidon soluble, tandis que celle des premiers est de l'arabine.

3°. Que cette gomme contient une petite quantité de la partie insoluble de l'amidon, et de la bassorine.

On trouve dans les gommes dites du pays de la cérasine et de l'arabine.

Le mucilage de la graine de lin est composé d'arabine, d'une matière azotée, et d'une substance insoluble dans l'eau qui ne donne pas d'acide mucique.

Quelques gouttes d'une solution concentrée de chlore versées dans une solution quelconque de gomme colorée, font disparaître la couleur ; et si l'on fait bouillir la liqueur pendant une demi-heure, on peut sans inconvénient employer cette solution pour quelque usage que ce soit.

Lorsqu'on fait passer pendant long-temps un courant de chlore lavé dans une solution de gomme arabique, on obtient des acides carbonique, hydrochlorique, plus un précipité renfermant de l'arabine, du chlore et une matière azotée.

L'acide sulfurique transforme l'arabine en deux produits distincts : l'un a été improprement appelé *gomme*, puisqu'il ne donne pas d'acide mucique ; l'autre, légèrement acide, ayant une saveur sucrée très-prononcée, n'a pas subi la fermentation alcoolique.

L'acide nitrique en agissant sur l'arabine, l'amidon,

le sucre de canne, ne fournit pas, au commencement de l'expérience, de l'acide malique, comme on le pense communément, mais bien un acide nouveau parfaitement distinct des acides connus.

Mémoire *sur la Préparation du Cyanure de potassium et les Produits de sa décomposition par l'eau;*

Par M. Geiger (1).

On pulvérise après l'avoir desséché, d'après le procédé de Clark, du cyanoferrure de potassium pur; on le fait rougir dans une cornue de fer munie d'un tube à recueillir les gaz, aussi long-temps qu'il se dégage du gaz pendant que la chaleur est portée au rouge. Celui qui s'est dégagé était de l'azote; l'eau à travers laquelle il avait passé contenait aussi un peu d'ammoniaque et d'acide prussique. La masse fondue qui resta au fond de la cornue était noire, parsemée de parties blanches et brillantes; d'abord elle n'avait point d'odeur, mais bien une saveur d'alcali caustique. Les parties blanches entraient en déliquescence; c'était du cyanure de potassium pur; elles donnaient un dégagement d'acide prussique.

Une partie de la masse noire, après avoir été broyée, fut traitée promptement par l'eau chaude; elle laissa un

---

(1) Nous publions ce Mémoire en entier pour qu'on puisse mieux apprécier la différence des résultats antérieurs de M. Geiger à ceux que M. Pelouze vient d'obtenir. (R.)

résidu noir. La liqueur était jaunâtre, répandait une forte odeur d'acide prussique. En évaporant et laissant cristalliser, il s'en sépara un sel grenu jaunâtre qui était un mélange de cyanoferrure et de cyanure de potassium. Les cristallisations suivantes étaient plus blanches, également granuleuses; la dernière contenait à peine des traces de cyanoferrure : toutes avaient une forte alcalinité et l'odeur de l'acide prussique. Les premières ne contenaient point d'acide carbonique. Lorsqu'après les avoir desséchées on les arrosa d'acide sulfurique, il y eut une effervescence d'acide prussique; la dissolution concentrée ne donnait pas d'effervescence; l'eau de chaux et le chlorure de barium la troublaient à peine. L'acide sulfurique, ajouté à la dernière cristallisation, y occasiona à peine un dégagement de gaz; l'eau de chaux et le chlorure de barium la troublaient faiblement. Une partie de la dissolution fut abandonnée cinq semaines à l'air libre; elle exhalait toujours l'odeur de l'acide prussique; l'acide sulfurique rendait plus vif le dégagement de cet acide, il s'y joignait une effervescence d'acide carbonique.

On fit cette expérience dans de plus grandes proportions. Le cyanoferrure fut d'abord chauffé de manière qu'encore chaud il paraissait jaunâtre, et en se refroidissant il devenait blanc sale. On eut les mêmes résultats que précédemment. Des cubes de cyanure de potassium se trouvaient dans le milieu de la masse noire.

On fit un autre essai en se servant d'une cornue de verre disposée comme les précédentes; les gaz devaient passer à travers de l'eau et ensuite dans de la potasse. Lorsque la cornue fut portée au rouge obscur, il se su-

blima des cristaux blancs ; le dégagement de gaz était lent, et le contenu de la cornue ne put être fondu, quoiqu'on eût soutenu une chaleur d'un rouge faible. En augmentant la chaleur, le dégagement alla plus vite, mais le verre commençant à se ramollir, il fallut arrêter. Le gaz était de l'azote pur ; l'eau contenait un peu d'acide prussique et des traces de carbonate d'ammoniaque. La potasse caustique n'avait rien pris. Le sel déposé dans le col de la cornue et qui ne s'était point augmenté pendant la plus grande élévation de la température, était du carbonate d'ammoniaque contenant des traces de prussiate d'ammoniaque.

Le résidu dans la cornue ressemblait à une masse demi-fondue et boursoufflée, de couleur noire, parsemée de parties blanches qui étaient poreuses et étaient attachées comme des cellules d'abeilles contre les parois du vase. Le verre était tout corrodé en plusieurs endroits.

Une partie de la masse fut de nouveau chauffée dans un appareil de fer ; la chaleur rouge en dégagea du gaz, et il se déposa encore dans les tubes abducteurs une matière cristalline. L'eau des récipiens contenait sensiblement de l'ammoniaque et de l'acide prussique. Le col de la cornue au contraire paraissait uniformément coloré en noir ; il y avait çà et là quelques parties cristallines. On la fit chauffer de nouveau dans le même vase en couvrant légèrement l'ouverture. Pendant la calcination, on a remarqué une flamme bleuâtre. La masse encore rouge fut versée sur un tamis de fer grossier, une partie le traversa rapidement. Après le refroidissement, elle devint blanche et cristalline à sa surface ; en la rompant, on y remarquait deux couches : celle de dessous, peu

épaisse, était noire; celle de dessus était du cyanure de potassium blanc. Sur le tamis il resta beaucoup de matière noire, il en restait aussi aux parois de la cornue.

Ce qui se trouvait dans le col de la cornue fut chauffé dans un creuset de Hesse, et donna, par le refroidissement, une masse noire uniforme. On broya les deux masses noires, on les fit bouillir dans deux fois leur poids d'eau pendant quelque temps. Le liquide filtré était légèrement coloré en jaune et le refroidissement en sépara du cyanoferrure. Le résidu noir fut bouilli encore une fois, et l'on obtint encore du cyanoferrure. Les liquides décantés de ces cristallisations furent soumis à la distillation dans une cornue munie d'un récipient tubulé communiquant lui-même avec un autre flacon. En fait de gaz, il ne se dégagea que de l'air des vaisseaux; le premier récipient était fortement alcalin, le second ne l'était que faiblement : tous deux contenaient de l'acide prussique, mais peu en comparaison de l'ammoniaque. Du contenu de la cornue il se sépara de nouveau une quantité notable de cyanoferrure de potassium; et le liquide qu'on en décanta fut distillé jusqu'à formation d'une croûte cristalline. Par le refroidissement, il resta dans la cornue une masse cristalline blanche et pâteuse; c'était du cyanure de potassium pur.

Comme, d'après Chevallier, le cyanure de potassium doit être soluble dans l'alcool absolu, on mit en contact un peu de cyanure avec de l'alcool à 94°, et on le laissa ainsi pendant huit jours à la température ordinaire, en agitant fréquemment : il ne s'en dissolvit qu'une quantité insignifiante.

On fit bouillir; il s'en dissolvit un peu plus; mais la

quantité dissoute n'était pas le centième de l'alcool employé. En traitant plus tard un drachme de cyanure par une once d'alcool à 95°, on n'en put dissoudre que 6 grains. En se servant d'alcool à 78, la dissolution, quoique lente, fut plus abondante; elle augmenta en faisant bouillir; l'alcool à 35 en dissolvait une quantité notable. Dans ces divers essais, on n'obtint qu'un liquide clair. En faisant les contre-épreuves avec du carbonate de potasse simple, le carbonate se montra complètement insoluble dans l'alcool. Seulement il devenait humide ou formait au fond du vase une couche liquide bien distincte en enlevant de l'eau à l'alcool, comme on le sait depuis long-temps.

On a essayé après cela de séparer le carbonate de potasse du cyanure de potassium par un procédé inverse de celui de Chevallier. On a versé de l'alcool à 78 (deux onces) sur le résidu pâteux de la cornue; le tout agité ensemble a été versé sur un filtre; on a lavé avec le même alcool, pressé dans du papier non collé et desséché aussi rapidement que possible. Le sel qu'on obtint était du cyanure de potassium contenant très-peu de cyanoferrure et à peine des traces de carbonate de potasse.

Le liquide filtré s'était séparé en deux couches : l'une alcoolique avait une saveur très-fortement alcaline, mais pas l'odeur sensible d'acide prussique; l'autre aqueuse, également alcaline, répandait une odeur d'acide prussique. L'addition d'un acide produisait un dégagement faible d'acide carbonique dans la dernière; il se précipita des flocons blancs qui, lavés et séchés, devinrent noirs et possédaient une odeur analogue à celle de l'acide acé-

tique. Les acides n'agissaient pas sensiblement sur la matière calcinée ; on n'a point fait sur elle de plus amples recherches : c'était sans doute de l'alumine et de la silice provenant du verre de la cornue.

Comme le dépôt noir du cyanoferrure calciné donnait toujours du cyanoferrure en le traitant par l'eau bouillante, on pensa que la chaleur n'avait pas été assez long-temps soutenue. Dans une autre expérience, on a donc chauffé au rouge le cyanure et aussi long-temps qu'il se dégageait du gaz ; puis la chaleur ayant été peu à peu élevée jusqu'au rouge blanc, il se produisit un nouveau dégagement de gaz. On a soutenu cette température pendant deux heures jusqu'à cessation du dégagement. Les produits volatils furent les mêmes. L'acide prussique semblait cependant être en plus grande quantité que l'ammoniaque. Le dépôt était cette fois une masse noire homogène. On en fit bouillir une partie avec de l'eau; elle se colora en jaune, et de la liqueur il se sépara du cyanoferrure de potassium.

Cette expérience donna lieu à penser que le cyanoferrure décomposé se reformait en partie en traitant la masse charbonneuse avec l'eau. Les expériences suivantes viennent à l'appui de cette supposition.

En faisant long-temps bouillir avec de l'eau divers échantillons de résidus noirs obtenus de plusieurs expériences, et filtrant, on obtient de chaque liqueur une certaine quantité de cyanoferrure. En broyant fin les mêmes quantités de matière, dissolvant rapidement dans l'eau froide, et filtrant de même, on trouva à peine dans le cyanure des traces de cyanoferrure. Ayant jeté dans l'eau froide quelques petits fragmens de la masse noire,

il s'en dégagea des bulles de gaz : cela dura pendant plusieurs jours ; mais le dégagement diminuait insensiblement. Une autre fois, on recueillit ce gaz sur le mercure, et on le reconnut pour du gaz hydrogène. Cette expérience montre que, même dans des vases fermés, une forte calcination décompose le cyanure de potassium, et l'on doit regarder le dépôt comme un mélange de cyanure de potassium et d'une combinaison de potassium et de carbure de fer. Dans cet état, la masse est difficile à fondre ; l'eau froide ne l'attaque que lentement si elle est en masse ; mais réduite en poudre, elle se dissout assez facilement.

Pour en obtenir une plus grande quantité de cyanure de potassium en cristaux, on a réduit en poudre quatre onces du dépôt noir, agité pendant un quart d'heure avec deux fois son poids d'eau froide, filtré et lavé le résidu avec huit onces d'eau en deux fois. Le liquide limpide rassemblé, qui sentait fortement l'acide prussique, a été distillé dans une cornue jusqu'à réduction à quatre onces environ. D'abord il se dégagea de l'acide prussique, il fut ensuite remplacé par de l'ammoniaque en quantité notable, et après un refroidissement très-lent, on obtint six drachmes de cyanure tout blanc en beaux cristaux brillans et transparens : ils formaient des octaèdres réguliers et des cubes à faces octaédriques. A l'air ils tombaient en déliquescence, fondaient facilement sans perdre de poids, et se coloraient à peine en gris à la chaleur rouge. L'eau-mère de ces cristaux fut distillée presque jusqu'à siccité. Le produit était ammoniacal et contenait de l'acide prussique. Le résidu de la cornue fut traité par de l'alcool à 78°, et l'on obtint en-

core 9 drachmes de cyanure en poudre blanche et complètement exempt de cyanoferrure et d'acide carbonique.

Les produits de la distillation dans cette expérience faisaient ensemble seize onces. Six onces furent saturées avec de l'acide hydrochlorique et évaporées ; on en obtint un drachme et quatre grains de sel ammoniac, ce qui fait en tout plus de 250 grains.

Six autres onces ont été saturées ensuite avec de l'acide nitrique, puis on a ajouté du nitrate d'argent : le produit a été de 28 grains de cyanure d'argent ; quantité qui, pour 16 onces, correspondrait à 74 grains $\frac{2}{3}$, et représenterait 15 grains d'acide prussique.

Examen de la décomposition du cyanure de potassium par l'eau.

Comme on voit, d'après ces expériences, qu'il se décompose une certaine partie du cyanure de potassium, sans que le liquide contienne une quantité notable de carbonate de potasse, ainsi que l'a montré déjà l'addition d'un acide dans la couche aqueuse provenant des lavages du cyanure de potassium ; que d'ailleurs, d'après le calcul, il ne peut pas se former de l'acide carbonique, on a été conduit à supposer qu'il s'était formé quelqu'autre acide, que l'alcool ou l'eau de lavage devaient tenir en dissolution. On a cherché d'abord si ce n'était point de l'acide oxalique, quoique sa formation ne fût point dans ce cas aussi facile à expliquer. Il ne s'en trouva aucune trace. Mais, d'après le calcul, puisque le prussiate de potasse forme de l'ammoniaque au moyen de l'eau, il doit nécessairement se produire en même temps

de l'oxide de carbone qui, en s'unissant à de l'eau, donne lieu à la formation d'acide formique. Il devait se trouver dissous de préférence dans l'alcool à l'état de formiate de potasse, puisque ce sel y est soluble. C'est pourquoi on a décomposé la liqueur par l'acide nitrique jusqu'à ce qu'elle eût une réaction faiblement acide; le refroidissement en sépara 3 drachmes de salpêtre. On évapora la liqueur filtrée à une douce chaleur; il s'en dégagea d'abord beaucoup d'acide prussique; plus tard, la liqueur avait une odeur vineuse acide particulière. Elle fut alors traitée par la dissolution d'argent; on eut un précipité abondant qui n'était point caillebotté, et se fonça en peu de temps. On a filtré, puis neutralisé la liqueur avec de la potasse, et fait évaporer; il s'est bientôt développé une odeur particulière acide et pénétrante, et beaucoup d'argent s'est précipité sous forme de poudre grise. Le tout fut alors évaporé jusqu'à siccité, et le sel traité ensuite à froid par de l'alcool à 94°. Son action fut d'abord comme nulle; mais en agitant à plusieurs reprises, le sel se prit en masse et s'attacha aux parois du vase. La liqueur filtrée était limpide comme de l'eau, et fournit par l'évaporation un résidu cristallisé en aiguilles, déliquescent à l'air et possédant une saveur saline qui avait une amertume très-prononcée.

On en dissolvit une partie dans l'eau, et on la décomposa avec une faible dissolution de muriate de fer; le liquide se colora aussitôt en jaune orangé vif.

Le reste du sel fut distillé avec de l'acide sulfurique faible; le produit, qui était acide, avait la saveur et l'odeur de l'acide formique étendu d'eau. L'acide sulfurique y occasiona comme dans le sel une effervescence;

il se dégagea de l'oxide de carbone sans que l'acide sulfurique se noircît.

En traitant par le muriate de fer et ajoutant de l'ammoniaque, la couleur jaune orangée reparut. Le sel qui ne s'était pas dissous dans l'alcool, fut chauffé dans de nouvel alcool et filtré chaud; en se refroidissant, le liquide laissa déposer un sel blanc et transparent, cristallisé en petits prismes groupés en étoiles, et qu'on reconnut pour du formiate de potasse. On traita encore plusieurs fois le résidu salin par de l'alcool bouillant, et l'on obtint en tout deux drachmes de formiate de potasse. Le résidu insoluble était un mélange de salpêtre, de formiate de potasse et d'argent métallique.

Les couches aqueuses des eaux de lavage séparées, on les évapora à siccité, puis on traita le résidu par de l'alcool à 94°. En évaporant ensuite, on obtint du formiate de potasse mêlé de quelques traces de cyanure. Ce que l'alcool ne put dissoudre fournit, en le dissolvant dans l'eau et le décomposant par le chlorure de barium, 10 grains de carbonate de baryte, ce qui représente à peu près 2 $\frac{1}{4}$ grains d'acide carbonique.

Comme en évaporant à l'air la dissolution aqueuse du cyanure de potassium, on ne distinguait à l'odorat aucune trace d'ammoniaque, mais seulement de l'acide prussique, il pouvait se faire qu'il y eût eu une décomposition différente et qu'il se fût formé d'autres composés. C'est pourquoi le mélange solide qui avait servi à donner du gaz hydrogène fut entièrement extrait par l'eau froide et soumis à l'évaporation en le chauffant au contact de l'air : on ne remarqua encore là que l'odeur de l'acide prussique. Comme première cristallisation,

on n'obtint que du cyanoferrure de potassium ; cependant on n'en eut que 20 grains, de deux onces de masse noire qu'on avait employées. Cela fait voir que ce composé se produit aussi à la température moyenne, si la masse noire est tenue long-temps en contact avec l'eau.

L'eau-mère décantée fut ensuite évaporée à chaud; lorsqu'elle parvint à un certain degré de concentration, on put remarquer, au lieu de l'odeur d'acide prussique, celle de l'ammoniaque. En laissant refroidir, il se forma à la surface une croûte saline, et au fond du vase se trouvaient des groupes de cristaux semblables à ceux qu'on avait vus dans la cornue; seulement ils étaient mats et troubles. Leur eau-mère évaporée encore, fournit une nouvelle quantité de ce sel.

L'eau-mère mêlée à de l'acide faible entrait en effervescence qu'occasionait un dégagement d'acide carbonique et d'acide hydrocyanique ; ce qui prouve qu'il s'était formé là beaucoup plus d'acide carbonique que par la distillation du cyanure de potassium.

On ajouta de l'alcool à 94° à l'eau-mère jusqu'à ce qu'il n'y eût plus de précipité. Il se sépara beaucoup de sel qui était un mélange de cyanure de potassium et de carbonate de potasse ; nouvelle preuve que le cyanure de potassium ne se dissout pas dans l'alcool concentré. La dissolution alcoolique fut décomposée avec de l'acide nitrique, jusqu'à ce qu'elle eût une réaction acide; on sépara encore le salpêtre par filtration, on évapora la liqueur qui l'avait fourni à une très-douce chaleur. Il s'en dégagea d'abord de l'acide prussique avec de l'alcool, plus tard on reconnut l'odeur vineuse et acide déjà remarquée, et le résidu était du formiate de potasse.

Exposée à l'air à une basse température, la dissolution de cyanure de potassium dégage constamment de l'acide prussique ; elle ne se colore cependant pas, ce qui en général n'a jamais eu lieu. Il semble que c'est le prussiate de potasse qui est décomposé dans ce cas par l'acide carbonique de l'air. La décomposition se fait très-lentement, car après six semaines une petite quantité de ce sel sentait encore l'acide prussique. En y versant un acide, il donnait lieu, il est vrai, à une effervescence ; mais il se dégageait en même temps de l'acide prussique et en grande quantité. Ayant fait des expériences sur un petit échantillon, on ne put y constater la présence de l'acide formique.

Dans des vases fermés et à une basse température, il paraît que la dissolution aqueuse de cyanure de potassium n'éprouve aucune altération. Cependant nous n'avons point encore terminé nos expériences sur ce sujet.

Préparation de l'acide hydrocyanique d'après Clark.

Comme, d'après Braconnot, le cyanure de potassium qu'on obtient par la cristallisation doit être un produit très-variable, le cyanure le plus pur, tant celui qu'on avait obtenu par la voie sèche que celui qu'on avait préparé par l'esprit de vin en suivant le procédé qu'on a décrit, fut repris par l'eau purifiée, puis traité par l'acide tartrique et l'eau ; l'on observa strictement les proportions de Clark. Le cyanure obtenu par la voie sèche fournit un dépôt de 87 grains de tartre ; une demi-once de cet acide prussique précipitée par l'argent donna 30 grains de cyanure d'argent. Le cyanure préparé par la

voie humide donna 88 $\frac{1}{2}$ grains de tartre cristallisé; et une demi-once d'acide prussique donna 29 $\frac{2}{3}$ grains de cyanure d'argent. Les résultats des deux expériences s'accordent assez pour qu'on puisse regarder comme identiques les produits qu'on obtient par la voie humide et par la voie sèche. Ils parlent en même temps en faveur de la méthode qui consiste à purifier par l'alcool le cyanure de potassium préparé par la voie humide. La quantité de cyanure d'argent obtenu s'accorde assez exactement avec ce qu'a dit Clark de la proportion d'acide prussique pur que renferme son acide prussique aqueux.

Nous avons trouvé la solubilité du tartrate de potasse un peu moindre que Clark; elle s'accorde avec ce qu'en a dit Geiger, *Handbuch der Pharmacie*, B. 1, S. 511.

En résumé :

1. L'on peut obtenir le cyanure de potassium au moyen du cyanoferrure de potassium en le décomposant par la chaleur d'un feu modéré. Dans des vases fermés on l'obtient en partie en beaux cristaux bien déterminés. On réussit aussi à séparer une partie du cyanure de potassium du carbure de fer qui s'est formé dans la décomposition, en jetant la matière encore en fusion sur un tamis de toile métallique. Les vases de fer fermés sont ce qu'il y a de mieux pour cette opération; ceux de verre ou de terre sont moins convenables. Une chaleur trop intense ou trop long-temps prolongée est cependant nuisible en ce qu'il se décompose du cyanure de potassium.

2. Si l'on décompose le cyanure de potassium complètement anhydre hors de l'influence de l'air, il ne se dégage que du gaz azote. L'ammoniaque, l'acide prussique et l'acide carbonique ne proviennent que de quelques

races d'eau et de l'air des vaisseaux qui ont agi dans le commencement.

3. Par la voie humide, le meilleur moyen de préparer le cyanure de potassium est de réduire en poudre fine la masse noire provenant de la fusion du cyanoferrure de potassium, de la traiter par l'eau froide, en ayant soin de séparer la dissolution du résidu noir le plus promptement possible. L'évaporation de la dissolution se fait le mieux en la distillant en vases clos; dans ce cas, il ne se dégage que de l'acide prussique et de l'ammoniaque. La dernière prédomine vers la fin de la distillation. Outre du cyanure de potassium, le résidu contient de la potasse caustique, du formiate de potasse et une très-petite quantité de carbonate de potasse. La formation de l'acide formique, au moyen de matières tout-à-fait inorganiques, est, ce nous semble, un fait nouveau. En chauffant la dissolution au contact de l'air, il se dégage moins d'ammoniaque et plus d'acide prussique. Le résidu contient les mêmes produits; mais en même temps une plus ou moins grande quantité de carbonate de potasse. Par l'évaporation à la température ordinaire, il se dégage seulement de l'acide prussique, et le résidu ne contient que du carbonate de potasse et point de formiate. Il est très-vraisemblable que, sans l'influence de l'air, la solution aqueuse du cyanure de potassium n'est point décomposée.

4. En faisant bouillir le cyanoferrure calciné qui contient, comme on sait, du carbure de fer, il se reproduit du cyanoferrure. C'est à cause de cela qu'il faut extraire le cyanure avec de l'eau froide. Le cyanure de potassium pur préparé par la voie sèche cristallise en

cubes; obtenu par la voie humide, sa forme est octaédrique. On voit par là que le cyanure de potassium est isomorphe avec le chlorure et le brômure du même métal. Le cyanure cristallisé est anhydre; il fond facilement à une faible chaleur rouge en un liquide clair et transparent; celui obtenu par la voie humide décrépite lorsqu'on le chauffe. Ils attirent l'humidité de l'air, et s'y dissolvent peu à peu en dégageant continuellement de l'acide prussique. Il est très-peu soluble dans l'alcool absolu; l'alcool faible le dissout facilement. La méthode proposée par Chevallier est donc tout-à-fait inexacte, et repose sur des suppositions gratuites.

5. Malgré l'opinion de Braconnot, la méthode de Clark fournit un très-bon moyen d'obtenir de l'acide prussique d'une force constante. Nous ne voudrions cependant pas recommander cette méthode comme avantageuse pour la pratique, en ce qu'il s'en trouve de plus simples d'exécution, et la préparation même du cyanure de potassium présente des difficultés qui ne se rencontrent pas dans d'autres.

(*Annalen der Pharmacie von Geiger, Brandes und Liebig. Band* 1, *Heft* 1, *pag.* 44, 1832.)

SUR *la Fabrication du Chlorate de potasse;*

PAR JUSTUS LIEBIG.

Si l'élévation de son prix ne s'y opposait, le chlorate de potasse est un des sels dont l'application serait susceptible d'un grand développement; ce qui rend sa prépa-

ration coûteuse, ainsi qu'on l'opère dans le commerce, c'est que de dix parties de potasse on n'obtient qu'une partie de chlorate de potasse, et que par conséquent il faut sacrifier les neuf dixièmes de la potasse employée. Je sais bien qu'au lieu de saturer la potasse avec du chlore gazeux, on a proposé de décomposer le chlorite de chaux par le carbonate de potasse et de faire cristalliser le chlorate de potasse de la dissolution par l'évaporation. Mais cette méthode ne donne pas le chlorate de potasse à meilleur marché, car on ne fait, par ce procédé, que s'épargner la peine de préparer le chlore sans diminuer en rien la quantité de carbonate de potasse nécessaire.

J'ai fait quelques essais pour préparer le chlorate de potasse au moyen du chlorite de chaux par un procédé différent. Leur résultat a été assez satisfaisant pour que je croie rendre service aux fabricans de ce sel en le faisant connaître. Je suis néanmoins convaincu que, dans leurs mains, ce procédé est susceptible, dans plusieurs de ses détails, d'une plus grande perfection.

On prend du chlorite de chaux; on le chauffe à l'état sec ou de solution jusqu'à ce qu'il cesse de détruire les couleurs végétales. On sait que, dans ce cas, on obtient un mélange de chlorure de calcium et de chlorate de chaux. On le dissout dans de l'eau chaude, on rapproche la dissolution, puis on y ajoute du chlorure de potassium et laisse refroidir. On obtient après le refroidissement quantité de cristaux de chlorate de potasse, que l'on fait cristalliser une seconde fois pour les avoir à un plus grand état de pureté. Ainsi préparé, le chlorate de potasse reviendra à un prix sensiblement moins élevé,

puisque d'abord le chlorure de potassium est lui-même à un bien plus bas prix que la potasse et que de plus on n'emploie que le dixième du poids du chlorite de chaux. De 12 onces de chlorite de chaux qui était d'une si mauvaise qualité qu'il a laissé 65 pour 100 de résidu insoluble, j'ai obtenu 1 once de chlorate de potasse.

La seule difficulté qui cependant, dans la fabrication en grand, sera facile à lever, est que le chlorite de chaux ne se décompose pas par la chaleur aussi facilement qu'on le croit communément. On peut en tenir une dissolution en ébullition pendant une heure sans qu'elle perde sa propriété de décolorer. J'ai trouvé que ce qu'il y avait de mieux était de former une bouillie avec le chlorite de chaux sec et de l'eau, puis d'évaporer à siccité. Si l'on veut le préparer en faisant passer du chlore dans un lait de chaux, il est très-avantageux de tenir ce dernier bien chaud; d'ailleurs tout fabricant intelligent doit suppléer lui-même à ces détails.

Le chlorate de potasse qui se sépare de la liqueur par la cristallisation n'a pas la forme d'écailles qu'on lui connaît ordinairement, mais il se dépose en prismes oblongs et en aiguilles; je n'ai point cherché à savoir si cette différence tenait à la présence d'un sel étranger; toujours est-il certain que, par une nouvelle cristallisation, on l'obtient sous la forme ordinaire.

On ne doit pas seulement laisser refroidir le liquide dont on veut avoir des cristaux; la cristallisation est loin d'être terminée après le refroidissement complet; il se dépose encore des cristaux abondans, même après trois ou quatre jours de repos.

(*Magazin für Pharmacie. September* 1831.)

Sur *la Composition de la Caféine* ;

Par C. H. Pfaff, a Kiel, et J. Liebig.

L'un de nous a décrit, dans le Journal de Schweiger-Seidel, I, p. 487, la préparation et les principales propriétés de la cafféine. Nous avons repris ensemble de nouvelles recherches sur ce corps dans le but de dissiper les doutes qui restaient sur sa composition. Dans les précédentes analyses de la cafféine, cette substance n'a pas été employée à un degré de pureté aussi grand que celui qu'on est parvenu à lui donner plus tard, et c'est de là que proviennent les différences dans ses analyses.

Nous n'avons rien à ajouter à ce qui concerne sa préparation, si ce n'est que la décoction de café bouillante, après avoir été précipitée par l'acétate de plomb, a été traitée avec de l'hydrate de plomb humide assez longtemps pour qu'en ajoutant une nouvelle portion d'hydrate, il ne se colorât plus en jaune brun. Le liquide filtré laisse déposer une quantité de cristaux de cafféine. On peut aussi précipiter préalablement par l'hydrogène sulfuré ou par l'acide sulfurique le sel de plomb dissous. La première cristallisation de cafféine est toujours un peu colorée ; on la purifie en la faisant bouillir une seconde fois avec un peu d'hydrate de plomb et de charbon animal, puis on la fait cristalliser. Par des cristallisations réitérées que rend très-facile le peu de solubilité de cette matière dans l'eau froide et en comprimant chaque fois les cristaux dans du papier joseph, on les

obtient avec la blancheur et l'éclat de la soie. On sublime facilement la caféine dans des vases fermés. Elle contient de l'eau de cristallisation. Chauffée, elle perd son éclat, et on peut alors la réduire facilement en poudre, ce que l'on ne peut faire avant la dessication.

1,000 g. de caféine ont perdu à 100° c.		0,078 g. d'eau.
1,000 g.		0,079
	Moyenne	0,0785g d'eau.

Brûlée avec l'oxide de cuivre, elle a fourni un mélange gazeux dans lequel l'azote était à l'acide carbonique dans le rapport de 1 à 4.

Brûlés de la même manière,

1°. 0,468 gram. de caféine ont fourni 0,843 gram. d'acide carbonique et 0,225 d'eau.

2°. 0,470 gram. de caféine ont fourni 0,853 gram. d'acide carbonique et 0,221 d'eau.

En calculant ces analyses en 100 parties, et faisant entrer dans le calcul le quart du volume de l'acide carbonique comme azote, on obtient :

1°.	2°.	
49,77	49,96	carbone,
5,33	5,32	hydrogène,
28,78	29,28	azote,
16,17	15,44	oxigène.

Calculant en volumes, on obtient pour la composition théorique de cette matière :

4	at. carbone	3,05750	49,79 (1)
5	at. hydrogène	0,31199	5,08
2	at. azote	1,77036	28,83
1	at. oxigène	1, 00000	16,30
		6,13985	

D'après sa composition théorique, on peut regarder la caféine comme une combinaison d'un acide cyanique, qui contient la moitié moins d'oxigène que l'acide ordinaire, avec de l'éther analogue à l'éther cyanique. Un éther formé d'un acide cyaneux problématique se composerait de : $Cy^2 \frac{1}{2} O + (C^2 H^4 + \frac{1}{2} O H^2) = C^4 H^5 N^2 O$; cette formule est la même que celle de la caféine.

---

(1) Pour nous assurer entièrement de ces rapports qui sont très-remarquables à cause de la composition théorique, nous avons engagé M. Wohler à faire cette analyse de son côté.

0,515 gr. de caféine ont donné 0,930 d'acide carbonique et 0,252 d'eau.

De 0,150 gr. de caféine il a obtenu 177,4 c. c. de gaz à la température de 10°,8 c., et la pression de 28′, 1″7, ce qui représente pour 100 parties à 0° et 28′ B, 114,06 c. c. de gaz.

Mais d'après la première analyse, 0,100 gr. de caféine donnent 0,180 gr. d'acide carbonique, qui représentent en centimètres cubes 91,21 de gaz : par conséquent 100 p. de caféine fournissent 22,85 c. c. d'azote.

Mais 22,85 est à 91,21 :: 1 : 4. Cette analyse donne donc enfin :

49,93	carbone,
5,43	hydrogène,
28,97	d'azote,
15,67	oxigène.

L'oxigène de cette matière est à l'oxigène de l'eau de cristallisation dans le rapport de 2 : 1. La chaleur en dégage donc un demi-atome d'eau de cristallisation.

Nous faisons encore remarquer que ces analyses ont été faites avec l'appareil décrit dans les *Annales de Poggendorff*, cahier de janvier 1831, et *Annales de Chimie et de Physique*.

Lettre *adressée à* MM. les Rédacteurs des Annales de Chimie et de Physique, *sur la Séparation de l'oxide de fer, et sur un nouveau Procédé pour effectuer la purification complète de l'oxide d'urane;*

Par J. F. W. Herschel.

Messieurs,

(1) En parcourant le numéro des Annales pour novembre 1831, mon attention fut arrêtée par une note « sur la séparation de quelques oxides métalliques dans l'analyse chimique » de M. Liebig. Dans cet écrit, l'auteur explique un moyen propre à effectuer avec facilité et promptitude la séparation de l'oxide de fer de ceux des autres métaux (par exemple de manganèse, de cobalt et de nickel), dont le principe est identique avec celui de la méthode que j'ai décrite il y a plusieurs années dans les Transactions de la Société royale de Londres (voyez *Philosophical Transactions*, 1821, t. III, p. 293), et dont les détails mêmes sont expressément indiqués dans l'exemple que j'y ai donné de l'application

de mon principe général à un cas spécial. Je suis bien loin de supposer que M. Liebig ait eu connaissance de ce mémoire, qui occupe peu de place dans une vaste collection, et qui, par cela seul, peut échapper très-facilement à l'attention même des chimistes exercés. M. Liebig a trop fait pour la science et l'a enrichie de découvertes trop nombreuses et trop intéressantes, pour avoir besoin de s'approprier celles d'un autre. Aussi n'ai-je pas la moindre idée de l'en accuser. Au contraire, je suis heureux de m'être rencontré, par accident, avec un homme de son mérite. De telles rencontres ne sont jamais sans instruction et sans profit pour ceux qui ne désirent que l'avantage de la science. Je me serais donc contenté d'appeler son attention sur le mémoire cité, s'il ne m'avait paru plus convenable de diriger encore une fois les regards des chimistes sur les propriétés très-singulières du peroxide de fer, qui servent de base au procédé en question, et qu'on y trouve développées.

(2) Le principe en vertu duquel il est possible de séparer le peroxide de fer de tous les autres oxides *qui peuvent exister avec lui dans une solution neutre et chaude*, consiste, comme je l'ai montré, à neutraliser, à la température de l'ébullition, la solution qui les contient. Tout le peroxide de fer, jusqu'à la dernière molécule, se dépose en précipité; les autres oxides restent absolument intacts. Il n'existe, je crois, en chimie aucune séparation plus rigoureuse. Aussi l'ai-je envisagée comme *mathématiquement* exacte, croyant qu'il s'y trouve quelque chose de tout-à-fait différent du jeu ordinaire des affinités, vu que la séparation s'opère, pour ainsi dire, par une espèce d'effort à l'aide duquel l'oxide pur aban-

donne les autres substances, et s'accumule en masse.

(3) Parmi les oxides auxquels s'applique ce procédé, on compte les protoxides de manganèse, de zinc, de cobalt, de nickel, de cerium (de cuivre?), et même, comme me l'a fait remarquer le docteur Wollaston, celui de fer : résultat curieux que je me suis hâté de vérifier tout de suite, et que M. Liebig a aussi rencontré de son côté.

(4) Dans mon mémoire, j'ai recommandé, pour neutraliser la solution des oxides mélangés, le carbonate d'ammoniaque, afin de ne pas introduire de la chaux dans le liquide, ni du carbonate de chaux (qu'il est difficile de ne pas ajouter en excès) dans le précipité, circonstances qui, toutes deux, sont embarrassantes dans les analyses quantitatives. Mais, lorsqu'il s'agissait seulement de la purification des métaux en grand, pour les besoins du laboratoire, j'ai toujours employé du carbonate de chaux, non seulement comme étant moins dispendieux, mais parce que son emploi n'exige aucun soin pour déterminer le point exact de neutralisation. Toutefois, j'ai dit expressément qu'on peut opérer la séparation absolue du peroxide de fer des solutions, en les chauffant avec des carbonates ou *alcalins*, ou *terreux*, ou *métalliques* (p. 296); et pour éclaircir par un exemple cette généralisation, j'ai décrit une expérience dans laquelle très-peu de manganèse fut séparé exactement d'une quantité énorme de fer par l'emploi du carbonate de chaux (p. 298). Quant aux carbonates métalliques, il est évident qu'en ajoutant du carbonate d'ammoniaque à une solution contenant, par exemple, du nickel, il se forme à chaque addition une certaine quantité de carbonate de

nickel, l'ammoniaque étant saisie sur-le-champ par l'acide qui la rencontre le premier; et c'est ce carbonate distribué dans le liquide qui complète le procédé, en neutralisant l'acide restant et déplaçant le fer.

(5) Lorsqu'une solution de peroxide de fer est exactement neutralisée *à froid* (comme je l'ai montré dans mon mémoire), le peroxide ne se précipite pas, mais le liquide prend une teinte rougeâtre très-foncée, et une chaleur modérée détermine une forte précipitation, ainsi qu'un très-petit excès d'alcali. C'est un cas d'équilibre instable assez singulier où l'oxide paraît retenu plutôt par adhésion mécanique que par affinité chimique. Voilà un autre exemple (à ce qu'il me semble) de la même espèce d'adhésion, détruite, comme la précédente, par la chaleur.

(6) Si on verse du carbonate de potasse dans une solution d'hyposulfite de chaux, à froid, le précipité ne se sépare pas du liquide, comme le fait ordinairement le carbonate de chaux. Il semble être visqueux, et adhère pour ainsi dire au liquide. Si l'on filtre après que tout l'hyposulfite paraît être décomposé, on aura un liquide clair dans lequel un peu de carbonate ne donne plus de précipité, mais dans lequel, si on verse du carbonate en abondance, on en détermine un assez fort. Dans ce liquide, la potasse caustique ou l'eau de chaux déterminent aussi des précipités abondans, annonçant la présence d'une grande quantité de carbonate de chaux en solution. Mais si on chauffe sans addition, des nuages s'y forment tout de suite, et, la chaleur croissant, une abondante séparation du carbonate a lieu, qui s'unit rapidement en flocons, à la manière ordinaire, et tombe

enfin en sable au fond du vase. D'autres phénomènes de ce genre se présenteront sans doute à l'esprit de vos lecteurs.

(7) Vers la fin du mémoire cité, j'ai fait remarquer une propriété analogue de l'urane, sur laquelle on peut fonder un procédé, pour ainsi dire inverse, pour la séparation de ce métal d'avec le fer. Mais en étudiant de plus près les propriétés de l'urane, je suis tombé sur un autre procédé très-facile et très-exact, au moins quand il s'agit de purifier l'urane des dernières traces de fer, et qui possède l'avantage de nous débarrasser, dans l'analyse des minéraux uranifères, de l'acide phosphorique qui souvent les accompagne, et dont la présence est extrêmement fâcheuse. Le voici :

(8) On fait une solution acide contenant l'urane, le fer, etc.; on la précipite par du ferrocyanate de potasse. On lave le précipité *par décantation*, et on le redissout par du carbonate de potasse. Lorsqu'on opère à froid avec des solutions qui ne sont pas trop concentrées, et qu'on n'a pas trop laissé agréger le précipité, cette redissolution s'opère promptement. Si le fer est en grande quantité, il y aura toujours du peroxide non dissout; mais l'urane est repris en totalité, et on obtient en filtrant un liquide clair et jaunâtre. On y ajoute de la potasse caustique, et l'oxide d'urane se sépare sur-le-champ à l'état d'hydrate, d'un beau jaune citron et d'une pureté extrême, qu'on lave et qu'on conserve.

(9) Le titane, au contraire, en état de ferrocyanate, n'est pas dissout ou ne l'est que très-peu par le carbonate de potasse. Il est décomposé, et l'oxide reste en matière blanche. Voilà donc un procédé assez commode

pour effectuer la séparation entre l'urane, le titane et le fer lorsqu'ils se trouvent mêlés en solution. Toujours les détails exigeraient quelques précautions qu'il serait trop long de décrire ici (1).

Slough, 24 avril 1832.

MÉMOIRE *sur un Gaz hydrogène carboné nouveau*;

PAR M. A. MORIN, pharmacien à Genève.

(Lu à la Société d'Histoire naturelle et de Physique le 15 mars 1832.)

Lorsqu'on soumet à l'action du chlorure de chaux liquide ou du chlore liquide, du coton, du chanvre ou du lin écrus, ces corps sont d'abord blanchis, puis éprouvent peu à peu une solution de continuité, tout en conservant l'apparence de tissus et de fils; enfin ils sont réduits à un état pulvérulent. En exposant ces matières à l'action prolongée des mêmes agens, elles finissent par être complètement dissoutes.

Pour les obtenir pures, on doit les soumettre à des lavages répétés, d'abord dans de l'acide hydrochlorique étendu, puis dans de l'eau distillée. Une dessication ménagée et inférieure à 100° c. permet de les réduire facilement en poudre. Dans cet état elles sont blanches et

---

(1) On peut consulter, pour cette discussion, le mémoire de M. Gay-Lussac sur la précipitation des oxides métalliques, *Annales de Chimie*, t. 49, p. 21. (R.)

ont une composition semblable, sur laquelle je ne m'arrêterai pas dans ce moment, mais qui s'écarte peu de celles indiquées par le docteur Ure pour les fils de coton, de chanvre et de lin.

Lorsqu'on soumet cette matière à l'action d'une chaleur très-faible, puis graduellement et lentement augmentée, dans un tube fermé d'un bout et dont l'autre extrémité traverse une éprouvette contenant de l'eau, de laquelle les gaz sont ensuite portés dans la cuve pneumatique à mercure, on observe les phénomènes suivans :

Elle brunit et se carbonise enfin complètement, ne prenant ce dernier état que lorsque le tube commence à rougir.

De l'eau, des traces d'acide acétique et de goudron se déposent dans l'éprouvette. Le liquide qui s'y trouvait se colore légèrement. Il se dégage des gaz jusqu'au moment où la carbonisation est complète. C'est leur examen qui fait le sujet de cette note.

Que l'on reçoive ces gaz sous différentes cloches, qu'on les traite par la potasse caustique et l'eau, la moitié à peu près se trouve absorbée. Cette proportion varie peu dans toutes les cloches. Le gaz absorbé est de l'*acide carbonique*.

Le résidu des différentes cloches, brûlé par l'oxigène dans l'eudiomètre, fournit de l'eau et de l'acide carbonique. C'est un mélange d'oxide de carbone et d'un hydrogène carboné dont les proportions sont constamment

4 volumes d'hydrogène,
et 3 de vapeur de carbone.

Les proportions du mélange varient pendant tout le

cours de l'opération. L'hydrogène carboné, d'abord en très-petite quantité, augmente graduellement et finit par remplacer presque entièrement l'oxide de carbone.

Rien de plus facile que ces analyses; mais il y a une circonstance qui vient en compliquer le calcul et qui mérite d'être mentionnée.

Aussi long-temps que la matière est soumise à une chaleur au-dessous de celle qui fait rougir le tube, le mélange de gaz contient l'hydrogène carboné dans un état de condensation tel que les

4 vol. d'hydrogène,
et les 3 vol. de vapeur de carbone

forment 2 volumes de gaz. Cet état est analogue à celui des hydrogènes bicarboné et protocarboné condensés.

Lorsque le tube commence à rougir, une partie du gaz hydrogène carboné double de volume. Cette proportion va en augmentant à mesure que l'opération avance, et il se trouve vers la fin de l'opération dilaté entièrement au double de son volume primitif. On peut produire un effet semblable sur les premières portions de gaz en les soumettant à l'action d'une chaleur rouge dans une cloche recourbée.

Pour faciliter le raisonnement, je nommerai *sesquicarboné* ce gaz dont la composition est intermédiaire entre l'hydrogène bicarboné et le protocarboné. Je désignerai par *hydrogène sesquicarboné condensé* celui dont le volume contient un volume double d'hydrogène, et par *hydrogène sesquicarboné dilaté* celui qui contient un volume d'hydrogène égal au sien.

Dans le premier cas,

4 vol. d'hydrogène....... 3 vol. de vapeur de carbone	font 2 vol. d'hydrogène sesquicarboné condensé.

Dans le second,

4 vol. d'hydrogène....... 3 vol. de vapeur de carbone	font 4 vol. d'hydrogène sesquicarboné dilaté.

Voici les analyses d'une série de gaz :

1°. Un peu après le commencement de l'opération,

6cc,35 de gaz mêlés avec
6 ,15 d'oxigène, produisirent par la détonation
4 pour première réduction ;
7 ,10 furent absorbés par la potasse caustique et l'eau.

Après cette seconde réduction il est resté 1cc,40 d'oxigène.

4cc,75 est donc la quantité de ce gaz employée.

Ceci donne pour 100 de gaz en volumes :

Oxigène........	96,8	
1re réduction ...	63	174,8 réduction totale.
2e réduction....	111,8	
Oxigène restant .	22	
Oxigène employé	74,8	

Ces résultats correspondent à un mélange de

12 vol. d'hydrogène sesquicarboné condensé,
88 vol. d'oxide de carbone.

En effet,

12 vol. hydr. sesquicarb. cond. = { 24 vol. hydrogène. / 18 vol. vap. de carb.

qui exigent pour leur conversion en eau et en acide carbonique 12 + 18 = 30 vol. d'oxigène.

12 + 30 = 42 vol. disparaissent moins 18 vol. d'acide carbonique. La première réduction pour l'hydrogène carboné est donc 42 — 18 = 24 vol.

88 vol. d'oxide de carbone absorbent oxigène 44 vol. pour leur conversion en acide carbonique.

De là résulte,

Une 1re réduction de	24 + 44 = 68 vol.	174 réduction totale
Une 2e réduction de	18 + 88 = 106 vol.	
Une absorption d'oxigène de	30 + 44 = 74 vol.	

2°. L'opération étant un peu plus avancée :

Gaz,	6cc,75 soit	100 v.	
Oxigène,	13 ,35	197,77	
1re réduction par la détonation	6 ,50	96,29	211,84 réd. tot.
2e réduction par la potasse et l'eau	7 ,80	115,55	
Oxigène restant,	5 ,80	86	
Oxigène employé,	7 ,55	111,77	

Ces résultats donnent pour composition du gaz analysé :

31 hydrogène sesquicarboné condensé,
69 oxide de carbone.

En effet,

31 v. hydr. sesquic. cond. = $\begin{cases} 62 \text{ v. hydrogène,} \\ 46{,}5 \text{ v. vapeur de carbone,} \end{cases}$

qui exigent pour leur conversion en eau et en acide carbonique 77,5 vol. d'oxigène.

31 + 77,5 = 108,5 vol. disparaissent moins 46,5 vol. d'acide carbonique; la 1re réduction pour l'hydrogène carboné est donc 108,5 — 46,5 = 62 vol.

69 vol. d'oxide de carbone absorbent oxigène 34,5 vol. pour leur conversion en acide carbonique.

De là résulte :

Une 1re réduction de	62 + 34,5 = 96,5 v.	212 v. réduct. totale.
Une 2e réduction de	46,5 + 69 = 115,5 v.	
Un emploi d'oxigène de	77,5 + 34,5 = 112 v.	

3°. Lorsque le tube commence à rougir :

Gaz...........	5cc,20	soit	100 vol.
Oxigène	11 ,80		226,92
1re réduction...	6		115,38
2e réduction....	6		115,38
Oxigène restant.	5		96,16
Oxigène employé	6 ,80		130,76

Ces résultats donnent pour composition du gaz analysé :

35,34 hydrogène sesquicarboné condensé,
11,93 hydrogène sesquicarboné dilaté,
52,73 Oxide de carbone.

En effet,

35,34 hydr. sesquicarb. cond. = { 70,68 hydrogène, 53,01 vap. de carb.

qui exigent pour leur conversion en eau et en acide carbonique 35,34 + 53,01 = 88,35 vol. d'oxigène.

35,34 + 88,35 = 123,69 vol. disparaissent moins 53,01 vol. d'acide carbonique. La première réduction pour le gaz hydrogène sesquicarboné condensé est donc 123,69 — 53,01 = 70,68 vol. d'autre part.

11,93 hydr. sesquicarb. dilaté $= \begin{cases} 11,93 & \text{hydrogène,} \\ 8,9475 & \text{vap. de carb.} \end{cases}$

5,965 + 8,9475 = 14,9125 vol. d'oxigène employés à leur combustion.

11,93 + 14,9125 = 26,8425 v. disparaissent moins 8,9475 vol. d'acide carbonique. La 1re réduction pour le gaz hydrogène sesquicarboné dilaté est donc 26,8425 — 8,9475 = 17,8950 vol.

Enfin,

52,73 v. oxide de carbone absorbent oxigène 26,265 v.

De là résulte :

Une 1re réduction de	70,68 + 17,895 + 26,365 = 114,94 vol.
Une 2e réduction de	53,01 + 8,9475 + 52,73 = 114,6875
Un emploi d'oxigène de	88,35 + 14,9125 + 26,365 = 129,3125

4°. Plus tard :

Gaz............	5cc,30	soit	100 vol.
Oxigène.........	16 ,10		304
1re réduction....	7 ,10		134
2e réduction	4 ,85		91,5
Oxigène restant.	9 ,45		178,3
Oxigène employé	6 ,65		125,7

Ce qui donne pour composition de ce gaz,

14,56 hydrogène sesquicarboné condensé,
62,16 hydrogène sesquicarboné dilaté,
23,28 oxide de carbone.

En effet,

14,56 vol. hydrogène sesquicarboné condensé exigent

36,4 vol. d'oxigène pour leur conversion en eau et en acide carbonique.

14,56 + 36,4 = 50,96 vol. disparaissent moins 21,84 vol. d'acide carbonique. La première réduction pour le gaz hydrogène sesquicarboné condensé est donc 50,96 — 21,84 = 29,12 vol.

En second lieu,

62,16 vol. d'hydrogène sesquicarboné dilaté exigent 77,7 vol. d'oxigène pour leur combustion.

62,16 + 77,7 = 139,86 vol. disparaissent moins 46,62 vol. d'acide carbonique. La première réduction pour le gaz hydrogène sesquicarboné dilaté est donc 139,86 — 46,62 = 93,24 vol.

Enfin,

23,28 v. d'oxide de carbone absorbent oxigène 11,64 v.

De là résulte :

1re réduction...	29,12 + 93,24 + 11,64 = 134 v.
2e réduction....	21,84 + 46,62 + 23,28 = 91,74
Oxigène employé	36,4 + 77,7 + 11,64 = 125,74

La première opinion que j'ai eue sur ce gaz était qu'il résultait d'un mélange à volumes égaux d'hydrogène bicarboné et d'hydrogène protocarboné; car, à l'analyse, ce mélange aurait fourni les mêmes résultats. Cependant je n'ai pas tardé à revenir de cette idée et à considérer ce gaz comme nouveau.

En effet, il est produit, à l'état condensé, sous l'influence d'une température qui n'opère sur l'hydrogène bicarboné ni changement de volume, ni abandon de carbone, de manière qu'on ne peut pas admettre que l'action de la chaleur ait transformé la moitié de l'hydro-

gène bicarboné en protocarboné. Mais j'ai trouvé dans le chlore un réactif qui met cette question hors de doute.

Pour reconnaître son action, il est bon d'agir sur un mélange où l'oxide de carbone ne prédomine pas fortement.

Qu'on fasse passer sur le mercure et sous une éprouvette graduée un volume donné de gaz, et qu'on y introduise une ou deux fois autant de chlore pour que les gaz puissent se mêler, on voit peu à peu remonter le mercure jusqu'au premier niveau. Il ne le dépasse pas. D'où résulte *que le chlore ne produit point de diminution de volume.*

Si l'hydrogène sesquicarboné résultait d'un mélange d'hydrogène bicarboné et protocarboné, il y aurait eu réduction de la moitié de ce gaz, à moins qu'on n'admît que la présence d'oxide de carbone et d'hydrogène protocarboné empêche la réaction sur le bicarboné.

Pour m'en assurer, j'ai ajouté au gaz des proportions variées d'hydrogène bicarboné, et chaque fois que j'y ai introduit du chlore en suffisante quantité, l'hydrogène bicarboné a disparu, le volume étant ramené à celui du gaz avant son mélange.

Cependant la formation des gouttelettes le long des parois de l'éprouvette n'avait pas seulement lieu lorsque l'addition d'hydrogène bicarboné produisait de l'hydrocarbure de chlore. Ce phénomène se présentait lors même qu'il n'y avait pas de réduction de volume.

J'analysai de nouveau les gaz traités par le chlore, et je reconnus que *l'hydrogène sesquicarboné, qu'il fût condensé ou dilaté, était transformé par l'action du*

chlore en gaz hydrogène protocarboné dans le même état de condensation ou de dilatation.

L'oxide de carbone n'avait pas éprouvé le moindre changement.

Les gouttes déposées sur les parois de l'éprouvette étaient donc un chlorure de carbone liquide, probablement du perchlorure.

Voici les détails d'une de ces analyses :

Le gaz était de la même cloche que celui dont l'analyse a été rapportée sous le numéro 3. Après le traitement par le chlore :

Gaz...........	4^{cc},95 soit	100	
Oxigène	7 ,20	145,45	
1re réduction ...	5 ,45	110,1	209,1 v. réd. tot.
2e réduction....	4 ,90	99	
Oxigène restant.	1 ,80	36,35	
Oxigène employé	5 ,40	109,1	

Ces résultats donnent pour composition :

35,34 vol. hydrogène protocarboné condensé,
11,93 hydrogène protocarboné dilaté,
52,73 Oxide de carbone.

En effet,

35,34 v. d'hydr. protocarboné condensé = { 70,68 v. d'hydrogène, 35,34 v. vapeur de carbone,

qui exigent pour leur conversion en eau et en acide carbonique 70,68 vol. d'oxigène.

35,34 + 70,68 = 106,02 vol. disparaissent moins 35,34 vol. d'acide carbonique. La première réduction pour ce gaz est donc 106,02 — 35,34 = 70,68 vol.

D'autre part :

11,93 v. d'hydrog. protocarb. dilaté = { 11,93 v. d'hydrogène,
5,965 v. de vapeur de carbone,

qui exigent pour leur combustion 11,94 vol. d'oxigène.

11,93 + 11,93 = 23,86 vol. disparaissent moins 5,965 vol. d'acide carbonique. La première réduction pour ce gaz est donc 23,86 — 5,965 = 17,895 vol.

Enfin,

52,73 vol. d'oxide de carbone absorbent oxigène 26,365 vol.

De là résulte :

1re réduction	70,68 + 17,895 + 26,365 = 114,94 v.	208,975 réd. totale.
2e réduction	35,34 + 5,965 + 52,73 = 94,035	
Oxig. employé	70,68 + 11,73 + 26,365 = 108,975	

L'hydrogène sesquicarboné devant donc être considéré comme un gaz nouveau intermédiaire entre le bicarboné et le protocarboné, il aura pour pesanteur spécifique 0,7705 à l'état condensé, et 0,38525 lorsqu'il est dilaté.

Quelques essais me font croire que ce corps est produit par la décomposition de plusieurs matières organiques, et qu'il joue dans leur composition un rôle assez important.

Je rappellerai à cette occasion que j'avais obtenu par la décomposition de l'hydrocarbure de chlore un gaz dont la composition était très-rapprochée de

4 vol. d'hydrogène,
1 vol. de vapeur de carbone,

condensés en 2 vol.

Je le considérais alors comme de l'hydrogène bicarboné dans un état avancé de décomposition.

Si l'on admettait que ce gaz fût doué de propriétés constantes, il compléterait la série des hydrogènes carbonés.

Ainsi,

4 vol. hydrogène 4 v. vap. de carbone	formeraient	2 v. hydrog. bicarboné condensé.
4 v. hydrogène 3 v. vap. de carbone		2 v. hydrog. sesquicarboné condensé.
4 v. hydrogène 2 v. vap. de carbone		2 v hydrog. protocarboné condensé.
4 v. hydrogène 1 v. vap. de carbone		2 v. hydrog. (qu'on pourrait nommer) sous-carboné condensé.

Les trois premiers de ces gaz, et probablement aussi le quatrième, sont susceptibles de doubler de volume par l'action de la chaleur, de manière que le chimiste pourrait rencontrer dans ses analyses des mélanges partiels de ces huit gaz.

Mais je ne regarderai l'existence de *l'hydrogène sous-carboné* comme constatée, que lorsque j'aurai soumis ce gaz à de nouvelles recherches.

Le travail récent de M. Dumas sur l'hydrocarbure de chlore est un motif de plus pour m'engager à reprendre ce sujet.

Précipitation *des Composés dans un Dissolvant dans lequel ils sont inégalement solubles;*

Par M. Gay-Lussac.

Beaucoup de sels insolubles dans l'eau se dissolvent dans les acides, mais ils en exigent en général des quantités très-différentes. On conçoit dès-lors que si l'on donne dans le même dissolvant acide plusieurs sels remplissant cette condition, on pourra les précipiter tous successivement, en saturant peu à peu l'acide au moyen d'un alcali; le sel le moins soluble sera précipité le premier, et le plus soluble le dernier : c'est un fait hors de toute contestation. Ce procédé peut être employé en grand; il peut même l'être quelquefois pour des analyses délicates; mais il serait plus commode et plus sûr d'opérer la précipitation sans être obligé d'avoir égard à la quantité d'alcali qui la détermine.

Le procédé que je propose et qui m'est venu depuis long-temps à l'esprit, parce qu'il se rattache à celui que j'ai donné dans les anciennes *Annales de Chimie*, tome XLIX, page 21, pour la séparation mutuelle des oxides métalliques, consiste à verser dans la dissolution acide un sel végétal, de l'acétate de potasse par exemple; tous les sels qui demanderaient un grand excès d'acide minéral pour être tenus en dissolution, et qui, conséquemment, seront presque toujours insolubles dans l'acide acétique, seront précipités, et ceux qui y sont solubles resteront en dissolution. Ainsi, du phosphate de per-

oxide de fer et du phosphate de chaux étant dissous dans l'acide hydrochlorique, le premier sera seul précipité par l'addition d'acétate de potasse, et le second restera en dissolution. L'acide hydrochlorique, beaucoup plus puissant que l'acide acétique, se laisse saturer par la potasse et met à nu une quantité équivalente d'acide acétique, lequel étant supposé ne pouvoir dissoudre le phosphate de fer, le laisse se précipiter et retient seulement le phosphate de chaux.

On peut concevoir un autre acide plus faible encore que l'acide acétique et s'en servir, combiné également avec une base, pour opérer des séparations qui ne pourraient avoir lieu avec l'acétate de potasse.

Etant donnés deux oxides métalliques en dissolution dans un acide minéral, susceptibles d'être précipités par un sel végétal, l'oxalate de potasse par exemple, mais que l'un seulement des oxalates métalliques soit soluble dans un excès d'acide oxalique, on pourra séparer immédiatement les deux oxides en versant dans leur dissolution du binoxalate de potasse.

La substitution d'un acide faible à un acide fort peut recevoir beaucoup d'applications. Elle sert, par exemple, à démontrer dans une dissolution la présence de composés qui se déroberaient à d'autres procédés d'exploration. Elle permet aussi de précipiter par l'hydrogène sulfuré seul des métaux qui, dissous dans des acides minéraux, ne pourraient être précipités que par des hydrosulfates. Ainsi le fer n'est point précipité de sa dissolution sulfurique par l'hydrogène sulfuré; mais il l'est aussitôt après l'addition d'acétate de potasse; ce

qui peut être utile dans un grand nombre de circonstances.

La substitution d'une base alcaline à une autre se fait comme pour les acides, et l'on opérerait de même la séparation de deux oxides, pourvu que l'un de ces oxides ne fût pas soluble dans la base substituée.

Pour expliquer la séparation de deux composés solubles dans un acide minéral, et dont l'un ne le serait pas dans un acide végétal plus faible, nous avons admis comme un fait, dans le procédé que nous avons indiqué, que l'acide minéral se saturait entièrement d'alcali, et qu'il laissait se précipiter le composé insoluble dans l'acide végétal. Mais, inversement, en admettant que la séparation des deux composés soit exacte, on peut en conclure que deux acides en présence sont loin de se partager toujours également une base; car si le partage avait lieu dans des rapports qui ne fussent pas très-différens, la séparation ne pourrait jamais être complète, et l'acide minéral en excès retiendrait toujours une certaine quantité du composé insoluble dans l'acide le plus faible.

On peut arriver à la même conclusion par des faits d'un autre ordre. Si, dans une dissolution de borax légèrement colorée par du tournesol, l'on verse peu à peu de l'acide sulfurique, sa couleur restera bleue tant que le borax ne sera pas entièrement à l'état de biborate. Dès l'instant qu'il aura dépassé ce terme, la couleur du tournesol tournera au vineux, comme par l'acide borique seul; elle persistera tant que la soude ne sera pas entièrement saturée d'acide sulfurique, et ne deviendra rouge d'ognon (couleur qui caractérise ce dernier acide) qu'au moment où il y aura un excès d'acide sulfurique dans la liqueur, lors

même qu'on opérerait à chaud pour retenir tout l'acide borique en dissolution. Il ne serait pas exact de dire, d'après cela, que la soude s'est partagée entre les deux acides; ou bien, si le partage a eu réellement lieu, et c'est là notre opinion, les deux parts sont tellement inégales, que celle de l'acide sulfurique est incomparablement plus grande que celle de l'acide borique, et que par conséquent son affinité pour la soude l'emporte de beaucoup sur celle de ce dernier acide.

Le procédé de séparation de deux composés, que nous venons d'exposer, étant fondé sur l'insolubilité de l'un des composés dans l'acide substitué, tout moyen de la rendre plus complète ne devra pas être négligé. C'est ainsi que l'addition de l'alcool pourra être utile dans beaucoup de circonstances. On pourra penser que le procédé revient à précipiter les corps en dissolution et à les traiter ensuite par un acide qui dissoudrait l'un des corps seulement; l'analogie, il est vrai, est des plus complètes; mais l'avantage du mode proposé n'en restera pas moins évident.

Bulletin *des Séances de l'Académie royale des Sciences.*

Séance du lundi 2 janvier 1831.

On reçoit un Mémoire intitulé : Recherches anatomiques et physiologiques sur la circulation du sang dans l'embryon et le fœtus, par M. de Saint-Ange. Il est destiné à concourir pour le prix Montyon.

M. Lauth envoie un Mémoire sur le testicule humain.

M. le Ministre du commerce adresse un Mémoire hollandais de M. Zilzen, sur quelques erreurs qui, selon cet étranger, subsisteraient encore dans les théories astronomiques.

M. Lauren envoie de Besançon, pour le prix de statistique de Montyon, une analyse de ses travaux et une suite des annuaires du département du Doubs qu'il a rédigés.

Le Ministre du commerce réclame le rapport de l'Académie sur le longimètre de M. Andral.

M. Lassis transmet de nouvelles observations et des notes étendues sur le choléra-morbus.

M. Gannal annonce avoir terminé ses expériences sur les qualités nutritives de la gélatine.

M. Dubuc adresse un Mémoire sur les propriétés tinctoriales et alimentaires du *phytolacca decandia*, feuilles et fruits.

M. Chevallier, au sujet du Mémoire de M. Gendrin sur la colique de plomb, rappelle un écrit et une méthode sur ce sujet qui lui sont communs avec M. le docteur Rayer.

M. Des Ruelles demande à faire comprendre dans le concours de médecine de Montyon, quatre ouvrages de sa composition, dont deux sur les maladies vénériennes, un sur le croup et un sur la coqueluche.

Séance du 9 janvier.

M. Poisson présente un extrait des recherches relatives à la force de la poudre et au mouvement du boulet dans l'intérieur du canon, qui font partie des manuscrits de Lagrange déposés à la bibliothèque de l'Institut, et communique ses propres réflexions à ce sujet.

M. Bennati prie l'Académie de vouloir bien inscrire son nom parmi ceux des concurrens au prix de médecine fondé par Montyon, en attendant que MM. les Commissaires chargés de l'examen de son dernier Mémoire sur les maladies des organes de la voix, aient fait leur rapport.

Il est donné lecture d'une lettre de M. Cagniard Latour dans laquelle il rappelle ses derniers travaux, annoncés dans la séance du 10 octobre, et donne la description d'une nouvelle machine qu'il a désignée sous le nom de *volcan hydraulique*.

M. Mancel, ancien officier de la marine, adresse un Mémoire manuscrit intitulé : Nouvelle méthode pour corriger la distance de la lune aux astres de toutes les causes qui peuvent l'altérer.

M. Geoffroy Saint-Hilaire dépose sur le bureau, pour prendre date, un Mémoire intitulé : Sur les observations présentées dans la séance dernière au sujet du sternum des oiseaux, et sur l'application de ces observations à la théorie des analogues.

M. Latreille, au nom d'une Commission, fait un rapport sur un Mémoire de M. Guérin, intitulé : Description du genre Leptognate dans l'ordre des Crustacés décapodes.

M. Dulong, au nom d'une Commission, lit le rapport, que nous avons déjà publié, sur le nouveau producteur de vapeur de M. Armand Séguier.

M. Chevreul, au nom d'une Commission, fait un rapport sur un Mémoire de M. Guérin concernant les diverses espèces de gommes.

On lit une lettre de M. Heurteloup relative à un instrument percuteur ou à marteau destiné à détruire des pierres vésicales plates et ovalaires.

Séance du 16 janvier.

M. Cordier lit une lettre de M. Constant Prévost sur plusieurs fossiles qu'il a recueillis en Sicile.

M. Tanchou adresse diverses considérations sur les moyens mécaniques employés pour détruire la pierre dans la vessie.

On reçoit un Mémoire de MM. Marcel de Serres et Tournal fils, sur les cavernes à ossemens de Bise.

Un Mémoire de M. Voizot, de Châtillon-sur-Seine, sur les explosions des chaudières à vapeur, est renvoyé,

suivant le désir de l'auteur, à la future commission qui sera chargée de décerner le prix, sur le perfectionnement des arts utiles, de Montyon.

Un écrit de madame Touchard, contre la rage, sera de même remis à la future commission Montyon pour le prix de médecine.

M. Ehrenberg remercie l'Académie de l'honneur qu'elle lui a fait de le nommer l'un de ses correspondans.

M. Donné demande qu'on accélère le rapport sur son Mémoire relatif aux qualités nutritives de la gélatine.

M. Gavart, inventeur du diagraphe, annonce qu'il doit faire un cours public pour indiquer les différentes circonstances dans lesquelles on peut employer cet instrument avec avantage. Il adresse plusieurs programmes.

M. Moreau de Jonnès lit des Recherches statistiques sur l'accroissement de la population en Europe.

M. Raucourt lit un Mémoire sur les travaux, par économie, établis au port de Toulon en 1819.

La section de minéralogie et de géologie présente, pour la place de correspondant vacante par le décès de M. Palassou, les deux listes suivantes et parallèles :

Minéralogie.	Géologie.
MM. Gustave Rose,	MM. Buckland,
Mohs,	Sedgwick,
Haydinger.	Omalius de Haloy,
	Volz.

Les travaux de ces savans sont exposés et discutés.
L'élection aura lieu dans la séance prochaine.

Séance du 23 janvier.

M. Tanchou adresse des dessins cachetés destinés à constater ses droits à l'invention d'une opération que le docteur Marshal vient de pratiquer à Hall. Le dépôt est accepté.

M. Gabriel Pelletan annonce l'envoi de deux instrumens qu'il destine au concours Montyon.

M. Sarrus adresse une réclamation de priorité concernant les expériences communiquées dernièrement à l'Académie par M. Cagniard Latour. La note de M. Sarrus sera déposée aux archives.

M. Guillou, auteur d'un Mémoire sur la varioloïde, transmet des remarques manuscrites qui, d'après son désir, seront aussi renvoyées à la commission des prix Montyon.

M. Jules Teissier, auteur d'un Mémoire sur l'emploi des toiles métalliques contre l'incendie, craignant que ce Mémoire ait été égaré, en envoie une analyse.

Le scrutin pour la nomination d'un correspondant de la section de minéralogie et de géologie, donne la majorité absolue des suffrages à M. G. Rose.

Séance du 30 *janvier.*

M. le Secrétaire perpétuel de l'Académie royale des Beaux-Arts, écrit à l'Académie pour l'inviter à nommer deux de ses membres qui s'adjoindraient à la section de musique pour faire un rapport, demandé par M. le Ministre du commerce, sur le *Piano droit* inventé par M. Roller.

En adressant la 7e livraison de son nouveau Cours de géographie générale, M. le lieutenant-colonel Denaix, présente des observations critiques développées contre le système figuratif généralement suivi, et l'indication de la méthode qu'il a cru devoir adopter.

Le Ministre de la marine envoie les extraits de deux rapports qui lui ont été adressés sur la nouvelle île volcanique de la Méditerranée. Il résulte de ces rapports que l'île s'est affaissée dans le courant de décembre dernier.

M. Héricart de Thury lit un Examen des causes de la disparition des eaux de la fontaine publique de Rosny.

M. Velpeau lit une note intitulée : Artère iliaque externe liée avec succès pour une blessure récente.

Le président invite la commission qui a reçu de l'A-

cadémie la mission de suivre les travaux de M. Deleau sur le traitement des sourds-muets, à faire son rapport le plus promptement possible.

M. de Humboldt prend la parole pour différentes communications :

Il présente les quatre premiers volumes du système métallurgique de M. Karsten, avec un atlas ;

Un Mémoire de M. Olfers sur la torpille ;

Un Mémoire de M. Ehrenberg sur le pollen des asclépiadées ;

Un Mémoire de M. August sur l'état hygrométrique de l'air dans ses rapports avec l'intensité du choléra ;

Un Mémoire sur l'or et l'argent de l'Ural, par M. Gustave Rose.

M. de Humboldt rend un compte verbal abrégé des différens travaux qu'il vient de présenter à l'Académie.

M. Puissant lit une note sur la détermination de la position géographique du phare d'Alger, par MM. Rozet et Levret, capitaines au corps royal d'état-major.

M. Desvaux, directeur du jardin de botanique d'Angers, adresse une note intitulée : Erreurs des agriculteurs et des botanistes sur le Teff des Abissins.

M. Dutrochet lit un Mémoire intitulé : De l'usage physiologique de l'oxigène dans ses rapports avec l'action des excitans.

Séance du 6 février.

On reçoit une lettre de M. Ducrest, médecin à Fribourg, sur l'emploi des fumigations ammoniacales dans le choléra ; une lettre de M. Vazquez, élève pensionné à l'école centrale des arts et manufactures par le roi d'Espagne, sur un longimètre; une note de M. Doé sur l'existence de deux courans d'eau superposés l'un à l'autre dans la gorge de la vallée de Fécamp, au-dessus de Paris ; un manuscrit intitulé : Principes de lithotriptie ou traité sur l'art de guérir de la pierre sans incision, par M. Heurteloup.

M. Geoffroy Saint-Hilaire lit un Mémoire sur la *portion orbitaire du maxillaire dans l'homme.*

MM. Duméril, Serres et Dutrochet font un rapport favorable sur un Mémoire de M. Isidore Geoffroy Saint-Hilaire concernant *les variations de la taille chez les mammifères et chez les races humaines.*

M. Dutrochet lit un Mémoire intitulé : *Expériences sur la matière colorante des feuilles et des fleurs.*

M. Ampère communique des *Expériences sur les courans électriques produits par l'influence d'un autre courant électrique.*

M. Cosménil de Reims lit un Mémoire sur les résultats obtenus de l'*emploi des potages de gélatine distribués à Reims en* 1831 *et* 1832.

M. Lainé lit un second Mémoire sur la propagation de la chaleur dans les polyèdres.

On lit une lettre dans laquelle M. Jules Desnoyers rappelle que, d'après le témoignage de Florus, les habitans de certaines parties de la Gaule avaient coutume, en temps de guerre, de se retirer dans les cavernes ; que César les y fit enfermer plusieurs fois, et que l'on pourrait tirer de là des explications des ossemens humains et des ouvrages d'arts trouvés dans ces cavités.

Séance du 13 *février.*

M. Cazenave écrit que n'ayant pas pu envoyer en temps opportun les nouveaux instrumens de chirurgie qu'il a inventés, il désirerait que l'Académie lui accordât un délai jusqu'au 25 du courant.

M. Peltier adresse quelques remarques critiques sur les dernières expériences de M. Dutrochet.

M. Fabré Palaprat annonce qu'on a soumis avec succès, à Edinburgh, des personnes atteintes du choléra à l'action de l'appareil galvanique. Il croit, en conséquence, qu'il serait très-utile d'envoyer en Écosse des médecins qu'on chargerait d'étudier cette question sous toutes ses faces.

M. Quest présente un échantillon de pain qu'il ob-

tient de la parmentière sans addition de farine de céréales.

M. Gannal exprime le désir que ses deux Mémoires manuscrits sur le traitement des maladies de poitrine, soient soumis à la commission chargée de décerner cette année le prix de médecine fondé par Montyon. La demande de M. Gannal aura son cours.

M. Biot rend un compte verbal du nouveau traité de mécanique céleste de madame Sommerville.

MM. Bouvard et Damoiseau font un rapport sur une nouvelle méthode de M. Mancel, destinée à corriger les distances de la lune aux autres astres de toutes les causes qui peuvent les altérer.

M. Azaïs commence la lecture d'un Mémoire intitulé : Sur la production des effets chimiques par la force universelle.

Séance du 20 février.

M. Lassis exprime de nouveau le désir que ses nombreux Mémoires sur les maladies épidémiques soient l'objet d'un rapport.

M. Leymerie demande qu'un manuscrit intitulé : Nouvelles vues sur la fièvre jaune, qu'il avait présenté en 1827, soit replacé par les commissaires chargés anciennement de son examen, dans les archives de l'Académie.

M. Julia Fontenelle adresse un Mémoire de M. Antoine Balcells, de Barcelone, sur les pores.

M. Grevely adresse une observation manuscrite sur la guérison d'une fracture du col du fémur.

On lit une lettre dans laquelle M. Libri explique comment il est arrivé à la conviction que les manuscrits de Fermat peuvent ne pas être perdus sans retour. M. Libri sera invité, au nom de l'Académie, à poursuivre ses intéressantes recherches.

M. Larrey, au nom d'une commission, fait un rapport sur une observation de rhinoplastique qui avait été communiquée à l'Académie par le docteur Blandin.

MM. Girard et Molard font un rapport sur un mémoire de M. Bigot de Morogues, intitulé : De l'utilité des

machines, de leurs inconvéniens, et des moyens d'y remédier en assurant l'extension et les progrès de notre agriculture.

M. Blainville rend un compte verbal d'un ouvrage de M. Michaud, lieutenant au 10e régiment de ligne, intitulé : Complément de l'histoire naturelle des mollusques terrestres et fluviatiles de la France par M. Draparnaud.

M. Libri présente un Mémoire intitulé : « Sur la résolution des équations algébriques dont les racines « ont un rapport connu entre elles, et sur l'intégration « des équations différentielles linéaires dont les intégrales particulières peuvent s'exprimer les unes par les « autres. »

M. Heurteloup lit un Mémoire intitulé : Lithotriptie.

Séance du 27 février.

M. Cazenave envoie les instrumens et les Mémoires qu'il destine au concours des prix Montyon de médecine et de chirurgie.

M. Heurteloup rappelle que son travail sur la lithotriptie, qu'il destine à concourir pour les prix Montyon, date du 26 décembre.

Le même médecin est inscrit, sur sa demande, pour un Mémoire sur la manière de faire rendre les fragmens des pierres opérées par la lithotriptie.

Sur la demande des administrateurs de la cristallerie de Bacarat, on renvoie à la commission chargée de décerner le prix destiné à ceux qui auront rendu un art moins insalubre, l'invention de Imaël Robinet pour souffler le verre sans le concours de l'homme.

Le Ministre de la guerre demande à l'Académie de lui présenter un candidat pour la chaire de physique de l'Ecole polytechnique, vacante par la démission de M. Despretz.

M. de Mirbel fait un rapport verbal sur la flore de Sénégambie de MM. Guillemin, Perrotet et Richard.

M. Rognetta communique un procédé de son invention au moyen duquel il a guéri un cyssocèle vaginal.

M. Deleau présente un 8e Mémoire sur le traitement des sourds-muets.

M. Azaïs continue la lecture de son Mémoire sur la production des phénomènes chimiques par la cause universelle.

M. Flourens présente de la part de M. Prost, médecin de Lyon, un Mémoire sur l'excitabilité organique considérée comme cause essentielle de la vie.

M. Becquerel lit la 3e partie de son Mémoire sur les changemens qui s'opèrent dans l'état électrique des corps. Cette partie traite des cémentations.

M. Heurteloup lit un Mémoire sur la lithocenoge, ou les moyens de faire sortir les fragmens des pierres broyées par la lithotriptie lorsqu'ils ne sont pas expulsés par les efforts naturels de l'organe.

Remarque *sur l'article de* M. Nobili, *inséré dans les* Annales de Chimie et de Physique, cahier de décembre 1831, p. 428.

La brièveté de l'extrait de la lettre écrite le 17 décembre 1831 à M. Hachette par M. Faraday, a pu induire en erreur le rédacteur de l'article de M. Nobili, en ce qui concerne la rotation d'un fil de cuivre autour d'un aimant. Cette rotation, découverte par M. Faraday en septembre 1821, ne doit pas être confondue avec celle du disque métallique soumis à l'influence d'un aimant, que M. Arago a fait connaître le 7 mars 1825.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTRE.		ÉTAT DU CIEL à midi.	VENTS à midi.
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	maxim.	minim.		
1	766,10	+ 1,5	80	766,10	+ 3,5	70	765,80	+ 3,5	72	766,44	+ 2,0	80	+ 3,5	+ 0,0	Couvert.	N. E.
2	766,66	— 0,4	75	766,48	+ 0,4	74	766,23	+ 1,8	70	766,84	— 1,3	74	+ 1,8	— 1,3	Couvert.	N. E.
3	766,56	— 1,0	80	766,36	+ 0,5	74	765,74	+ 0,2	82	765,80	— 1,7	86	+ 0,5	— 1,7	Couvert.	S.
4	763,48	+ 0,0	92	762,52	+ 1,5	90	760,55	+ 3,0	85	758,00	+ 0,3	88	+ 3,0	— 1,0	Couvert.	S. S. O.
5	756,92	+ 4,2	95	757,54	+ 9,7	70	757,45	+ 9,5	61	760,46	+ 3,8	80	+ 9,7	+ 1,7	Nuageux.	S. O.
6	759,90	+ 3,8	90	757,94	+ 8,5	70	754,42	+ 6,8	90	749,34	+ 6,5	95	+ 8,5	— 0,5	Nuageux.	S.
7	746,78	+ 7,7	90	746,20	+10,7	70	744,72	+ 9,7	88	745,07	+ 3,5	95	+10,7	+ 3,5	Très-nuageux.	S. O.
8	746,33	+ 5,7	90	747,06	+ 7,3	68	747,96	+ 7,5	63	751,30	+ 2,5	80	+ 7,5	+ 2,0	Très-nuageux.	S. O.
9	756,77	+ 2,0	95	757,67	+ 4,7	88	758,33	+ 7,5	72	761,58	+ 4,7	86	+ 7,5	+ 0,5	Quelques éclaircies.	N. O.
10	764,58	+ 3,0	95	763,88	+ 4,5	92	762,96	+ 6,0	90	763,34	+ 3,3	90	+ 6,0	+ 2,5	Couvert.	N.
11	760,80	+ 1,5	95	759,62	+ 4,4	90	758,15	+ 6,7	85	758,00	+ 4,0	98	+ 6,7	+ 1,2	Nuageux, brouillard.	N.
12	757,57	+ 1,3	98	757,50	+ 4,8	88	756,90	+ 6,3	84	757,04	+ 1,8	95	+ 6,3	+ 0,5	Couvert.	N.
13	756,97	+ 2,5	96	756,20	+ 7,6	87	755,00	+10,2	67	754,00	+ 3,5	87	+10,7	+ 0,0	Nuageux, brouillard.	S.
14	750,27	+ 6,0	90	748,41	+10,1	80	745,93	+10,5	68	744,00	+ 5,3	95	+11,5	+ 0,5	Très-nuageux, brouill.	S. S. O.
15	746,26	+ 5,5	90	746,34	+ 6,5	83	746,10	+ 7,6	80	748,97	+ 3,0	90	+ 7,6	+ 1,7	Couvert, brouillard.	S.
16	754,10	+ 4,8	90	754,42	+ 8,8	73	754,10	+ 9,9	63	754,75	+ 5,0	80	+ 9,9	— 0,5	Petits nuages.	O.
17	750,60	+ 8,7	95	750,00	+11,7	95	748,86	+12,5	98	750,28	+ 7,0	98	+12,5	+ 6,0	Couvert, brouillard.	S. O.
18	752,93	+ 7,8	88	751,84	+11,0	71	750,50	+ 6,5	87	751,45	+ 5,5	98	+11,0	+ 3,5	Très-nuageux.	O. S. O.
19	757,70	+ 8,0	80	758,30	+ 9,7	66	757,42	+10,9	63	755,34	+ 6,0	96	+10,9	+ 5,2	Couvert.	O. N. O.
20	747,92	+ 8,8	96	747,64	+ 7,5	98	749,57	+ 9,8	53	754,18	+ 5,5	82	+ 9,8	+ 5,5	Pluie.	O. très fort.
21	760,40	+ 7,0	90	761,10	+ 9,0	84	761,35	+11,2	86	760,80	+ 8,5	90	+11,2	+ 3,0	Couvert.	O.
22	764,20	+11,0	95	763,90	+13,3	74	763,42	+12,5	72	762,22	+ 8,8	85	+13,3	+ 8,5	Couvert.	O.
23	759,63	+10,5	85	758,31	+13,5	70	756,55	+14,5	63	755,14	+ 9,7	85	+14,8	+ 7,8	Couvert.	S. E.
24	754,77	+ 7,8	75	754,30	+ 9,0	56	753,90	+ 6,5	64	755,10	+ 3,0	75	+ 9,0	+ 3,0	Nuageux.	O.
25	757,97	+ 4,0	90	758,60	+ 7,4	62	758,97	+ 4,7	72	761,43	+ 3,7	88	+ 7,4	+ 0,7	Très-nuageux	N.
26	762,62	+ 4,8	75	762,16	+ 8,5	65	760,93	+10,3	56	760,53	+ 7,5	80	+10,3	+ 0,0	Nuageux.	N.
27	758,60	+ 7,7	80	758,28	+11,5	60	757,64	+10,9	62	758,33	+ 8,7	80	+11,5	+ 5,0	Nuageux.	N.
28	757,58	+ 6,3	78	756,36	+ 8,8	50	754,60	+10,3	55	754,54	+ 6,8	68	+10,3	+ 3,0	Beau.	N. E.
29	752,56	+ 4,4	76	752,00	+ 9,5	61	751,13	+11,2	57	651,74	+ 6,0	70	+11,2	+ 0,7	Nuageux.	N. E.
30	752,48	+ 6,0	76	752,00	+10,0	65	751,05	+11,8	55	751,90	+ 7,0	75	+11,8	+ 1,5	Beau.	N.
31	751,82	+ 8,2	80	751,10	+12,5	64	749,92	+14,2	54	750,47	+10,2	70	+14,2	+ 1,2	Voilé par le brouillard.	N.
1	759,41	+ 2,7	88	759,18	+ 5,1	77	758,42	+ 5,6	77	758,82	+ 2,4	85	+ 5,9	+ 0,6	Moyennes du 1 au 10.	Pluie en cent.
2	743,51	+ 5,5	92	753,03	+ 8,2	83	752,25	+ 9,1	75	752,80	+ 4,6	92	+ 9,7	+ 2,4	Moyennes du 11 au 20.	Cour. 4,020
3	757,51	+ 7,1	82	757,10	+10,3	65	756,31	+10,7	63	756,56	+ 7,3	79	+11,4	+ 3,1	Moyennes du 21 au 31.	Terrasse, 3,220
	756,83	+ 5,1	87	756,46	+ 7,9	74	755,68	+ 8,5	71	756,08	+ 4,8	85	+ 9,1	+ 2,1	Moyennes du mois.	+ 5,6.

Des *Effets que produit l'Électricité sur les Minéraux que la chaleur rend phosphorescens ;*

Par T. J. Pearseall,

Préparateur de chimie à l'Institution royale de Londres.

En faisant quelques expériences dans le but d'observer les effets d'une décharge électrique dirigée sur l'espèce de fluor nommé chlorophane, variété dont la phosphorescence est remarquable lorsqu'elle est chauffée, je remarquai divers phénomènes que ce travail a pour but de faire connaître.

Lorsqu'une décharge électrique passe à travers des fragmens, ou au travers d'une poudre grossière d'un bon échantillon de chlorophane, elle produit une brillante couleur verte. En répétant cette expérience plusieurs fois, je trouvai que la phosphorescence reparaissait chaque fois que l'on renouvelait la décharge, et même qu'elle était sensiblement augmentée par le fait de cette opération réitérée.

Ce résultat curieux m'a conduit à supposer que le pouvoir phosphorescent, pourrait être rendu, par l'action électrique, à des minéraux qui l'avaient perdu par l'effet de la calcination, et m'engagea à faire les expériences suivantes, qui montreront jusqu'à quel point cette supposition est fondée.

Un échantillon de chlorophane, qui possédait naturellement la propriété phosphorescente à un haut degré,

fut d'abord soumis à l'action de la chaleur. La lumière colorée qui en résulta parut d'abord être d'un vert bleuâtre, très-brillant; puis elle passa à une couleur jaune mélangée d'un blanc terne avant que prendre la teinte d'un rouge de feu; après cette dernière couleur elle perdit la lumière qui lui était propre.

Une portion de ce même minéral, qui avait préalablement été calcinée, et qui était dépourvue par le fait de cette opération de son pouvoir phosphorescent, fut soumise à l'action d'une seule décharge d'une bouteille de Leyde de petite dimension, dont l'armure ne présentait une surface que d'un pied carré. La substance devint lumineuse au moment du passage de l'électricité; elle donna naissance à une lumière verte.

En appliquant la chaleur à la portion ainsi électrisée, on trouva que celle-ci était phosphorescente, et qu'elle émettait une lumière verte presque aussi forte que celle que pouvait produire un morceau de minéral à son état naturel, auquel on la comparait. Cette expérience fut répétée à plusieurs reprises, et toujours avec le même succès. On fit chauffer ensuite un échantillon moins parfait de chlorophane; la lumière qui en résulta était très-forte et d'une couleur violette pâle; mais le minéral décrépita tellement pendant la calcination, qu'on ne put en conserver un morceau d'une grosseur suffisante pour le soumettre à la décharge électrique.

On en plaça les fragmens dans un tube de verre; on fit passer à travers trois décharges électriques, dont le résultat fut l'émission d'une lumière violette foncée. On fit chauffer ensuite les morceaux sur du platine, et ils émirent une lumière phosphorique de différentes cou-

leurs ; quelques-uns des fragmens paraissaient verts, d'autres jaunes, et tous finissaient par émettre une couleur violette foncée. Ces couleurs étaient évidemment distinctes de celles du minéral naturel ; car une portion de celui-ci chauffée en même temps ne produisait qu'une faible lumière d'une teinte violette.

Une portion de ce même échantillon, calcinée, mais non électrisée, n'émit aucune lumière par l'effet de l'application de la chaleur.

Un échantillon de chlorophane dont la phosphorescence avait été détruite par l'application d'une chaleur intense, fut exposé pendant deux jours sans résultat à l'action des rayons du soleil ; mais une seule décharge suffit pour lui rendre sa phosphorescence. Cette même substance ayant été soumise à l'action de décharges réitérées, sa propriété phosphorescente augmenta en raison du nombre et de l'intensité de ces décharges ; la lumière verte émise par l'action de la chaleur, était plus foncée et de plus longue durée après trois, six ou même douze décharges, qu'après une seule.

Un morceau de chlorophane qui avait d'abord été soumis à une chaleur intense, et qu'on avait ensuite exposé à la lumière du jour sous les conditions ordinaires, pendant huit mois, n'acquit pas durant ce temps la moindre phosphorescence ; mais lorsqu'on le soumit aux décharges électriques, il émit une lumière verdâtre pendant le moment où avait lieu le passage de l'électricité. Cette lueur augmenta de force en raison de l'intensité de la décharge, et l'échantillon fut rendu capable de devenir lumineux par l'effet de la chaleur.

Un cristal de spath fluor violet, calciné en même temps et exposé de même à la lumière, ne donna pas, lorsqu'il fut chauffé, de signes de phosphorescence; mais lorsqu'on l'électrisa, il devint faiblement lumineux et émit une lueur d'un violet foncé.

On fit la même expérience sur l'apatite qu'on priva également de son pouvoir phosphorescent par la calcination. Lorsqu'on l'électrisa et qu'on appliqua ensuite la chaleur, ce fragment avait repris sa propriété par l'effet de la première de ces opérations, et émit une lumière jaune qui en rendait la forme parfaitement distincte.

Dans l'apatite, ainsi que dans la chlorophane, l'intensité de la lumière était en proportion de celle des décharges électriques. Un fragment d'apatite produit plus d'effet que lorsqu'elle est réduite en poudre.

Ces expériences montrent que la propriété phosphorescente détruite, dans les minéraux, par la chaleur, peut lui être rendue par l'électricité. Je fus conduit, en conséquence, par cette considération, à chercher jusqu'à quel point cette propriété pourrait être susceptible d'augmenter d'intensité; ou d'être rétablie dans d'autres substances minérales que la chaleur rend phosphorescentes; et à examiner aussi si l'action électrique pourrait la donner à des substances qui ne la posséderaient pas naturellement. Ce fut dans ce but que furent faites les expériences suivantes.

Le premier essai fut fait sur une espèce de spath fluor non coloré. Il ne donna aucune trace de lumière lorsqu'on le soumit à l'application de la chaleur; mais après qu'il eut subi six décharges des bouteilles de Leyde, il

donna une très-belle lumière couleur de feu ou orange : dans ce cas, la propriété phosphorescente fut transmise à une substance qui très-probablement ne la possédait pas auparavant.

Le tableau suivant (voyez à la fin de cet article, p. 345) est celui des résultats que l'on a obtenus avec différens échantillons de minéraux.

Dans ces expériences, aussi-bien que dans les précédentes, des portions des mêmes minéraux calcinées, mais non électrisées, ont été soumises à l'action de la chaleur en même temps que les autres échantillons ; mais dans aucun de ces cas la substance non électrisée n'a émis de lumière.

Dans ce tableau, on observera que les nos 1, 2 et 3 ne possédaient pas naturellement de propriété lumineuse, mais qu'elle leur fut transmise par l'électricité.

Le no 4 possédait par lui-même une faible teinte qui devint plus blanche à mesure qu'on le chauffait ; mais sa lumière acquise fut, en dernier résultat, de couleur pourpre.

Quant aux échantillons du no 5 au no 10, la lumière que la chaleur leur avait fait perdre leur fut rendue par l'électricité. Cette nouvelle phosphorescence différait toutefois par sa couleur de la première qui était celle qui était propre au minéral.

Les nos 11 et 12 acquirent la phosphorescence ; le no 13 reprit par la seconde opération la lumière que la première lui avait fait perdre.

Je passe maintenant à quelques remarques sur la couleur que l'électricité confère au spath fluor. Dans quelques expériences faites avec les fluors blancs qui

avaient une teinte jaunâtre, on observa qu'après que la poudre avait été électrisée, ou lorsque six ou sept décharges avaient été transmises au travers d'un morceau de ce minéral, il y avait une différence perceptible entre le minéral électrisé et le minéral à son état naturel : celui-ci était blanc, tandis que le premier prenait une teinte bleuâtre. La phosphorescence ainsi produite était d'autant plus forte que cette teinte était plus visible.

L'électricité avait surtout coloré des portions d'une masse cristallisée de fluor pourpre foncé et compacte, rendue incolore par la chaleur ; on en choisit quelques parties qu'on en détacha. On fit passer au travers d'une portion d'entre elles douze décharges, dont le résultat fut une coloration en bleu clair prononcé, surtout vers les bords et les angles des lames, principalement à l'extérieur. Les deux fragmens furent ensuite chauffés. Celui qui avait été électrisé donna une lumière d'un bleu pâle, mais de peu de durée, et perdit sa couleur en se refroidissant ; l'autre portion n'émit aucune lumière.

Le fait était encore mieux démontré en ne soumettant aux actions électriques qu'une extrémité d'un fragment incolore ; car l'on y voyait paraître une faible teinte au bout d'un petit nombre de décharges.

Quelques éclats et fragmens de fluor furent disposés en un petit tas dans un tube de verre ouvert aux deux bouts, et placés entre les deux extrémités d'un excitateur qui étaient introduites dans le tube et éloignées l'une de l'autre d'environ un pouce. Après que plusieurs décharges eurent été effectuées, la plus grande partie des fragmens acquirent une teinte bleue ; lorsqu'on les

chauffa ils émirent une forte lumière colorée en jaune pâle.

De plus grands fragmens prirent une teinte bleue et émirent une lumière de même couleur lorsqu'on les fit chauffer ; mais lorsque ces mêmes morceaux furent réduits en petits fragmens, qu'on les électrisa dans le tube, et qu'ensuite on les fit chauffer, ils émirent une lumière d'un jaune pâle comme dans l'expérience précédente.

Dans quelques occasions cependant, il y eut des fragmens qui donnèrent une lumière dont la teinte, primitivement bleue, devenait ensuite d'un jaune pâle ; mais lorsqu'on répétait l'expérience, la couleur et l'intensité de la lumière variaient d'après les dimensions de l'échantillon comme dans les expériences précédentes.

Les portions non colorées n'étaient pas phosphorescentes, tandis que les parties extérieures et colorées possédaient cette propriété. Il paraît donc probable que la propriété phosphorescente est conférée principalement aux surfaces, ce qui peut expliquer pourquoi les morceaux de dimensions différentes émettent des lumières différemment colorées. Pour éviter toute erreur qui aurait pu provenir du fait du transport du métal des fils de l'excitateur et de son oxidation par les décharges électriques, les expériences furent répétées plusieurs fois et les décharges réitérées, en se servant de pointes de platine, sans que la couleur bleue subît aucun changement.

L'examen d'autres substances ne fournit aucun résultat nouveau, si ce n'est qu'on observa qu'après avoir fait passer douze décharges au travers d'un diamant, il émit une lueur d'un bleu pâle lorsqu'on le chauffa. Ce même

échantillon avait été chauffé jusqu'au rouge avant que d'être soumis aux décharges électriques, mais sans effet.

Deux autres diamans ne donnèrent aucune lumière par le fait de l'application de la chaleur, jusqu'à ce qu'on les eût soumis à l'action de quinze ou vingt décharges, et le résultat fut également la production d'une lumière bleue pâle.

Les diamans présentent probablement des différences quant à cette propriété, car un diamant taillé n'émit aucune lumière et n'en acquit aucune par le fait de l'électricité, tandis qu'au contraire un autre diamant se montra légèrement phosphorescent sous l'action de la chaleur, et émit une lumière faible d'un bleu pâle; le même échantillon, lorsqu'on l'eut électrisé et chauffé de nouveau, émit une lumière plus forte qu'aucun des précédens.

L'améthyste, le saphir, les rubis, les grenats et plusieurs autres substances minérales ne donnèrent aucun indice de phosphorescence soit naturelle soit acquise.

J'observerai aussi que je ne sache pas qu'on ait jamais produit ou rétabli par aucun autre moyen la propriété phosphorescente dans cette classe de substances.

Tableau des résultats obtenus avec différens échantillons de minéraux.

MINÉRAUX.	COULEURS.	EFFET CAUSÉ par LA CHALEUR.	CALCINÉS.	ÉLECTRISÉS.	EFFET DE LA CHALEUR appliquée DE NOUVEAU.
1 Spath fluor.	Masse blanche et cristallisée.	Point de lumière.	Fortement décrépité.	Petits fragmens dans le tube.	Lumière faible.
2 *id.*	*Idem*, un autre échantillon.	*Idem.*	*Idem.*	*Idem.*	Lumière momentanée, mais distincte.
3 *id.*	*Idem.* *Idem.*	*Idem.*	*Idem.*	*Idem.*	Lumière faible.
4 *id.*	Cristaux blancs.	Lumière faible colorée en violet.	*Idem.*	Fragment.	Lumière faible, violette, et se terminant en pourpre foncé.
5 *id.*	Cristaux verts.	Lumière d'un violet pâle.	*Idem.*	*Idem.*	Vert jaunâtre finissant par un pourpre intense très-brillant.
6 *id.*	*Idem*, un autre échantillon.	Lumière violette.	*Idem.*	6 décharges au travers du tube.	Vert, violet et pourpre; changemens distincts.
7 *id.*	Cristaux couleur d'ambre.	Lumière forte, violette et rose.	*Idem.*	*Idem.*	Lumière orange brillante, mais de peu de durée.
8 *id.*	Masse cristallisée violette dont on a choisi les parties les moins colorées.	*Idem.*	*Idem.*	*Idem.*	Lumière jaune ou couleur de flamme.
9 *id.*	Les portions les plus colorées du même échantillon.	*Idem*, plus forte.	*Idem.*	*Idem.*	Lumière d'un vert jaunâtre.
10 *id.*	Un autre échantillon violet foncé dans sa totalité.	*Idem.*	*Idem.*	*Idem.*	Lumière jaune, brillante, très-belle.
Carbonate de chaux.					
11 *id.*	Cristaux.	Point de lumière.	Chauffé au rouge.	{ Solide. 6 décharges.	Point de lumière.
				{ Fragmens dans le tube.	Lumière faible et rougeâtre.
12 *id.*	*Idem.*	*Idem.*	*Idem.*	Petit solide. 6 décharg.	*Idem.*
13 *id.*	(*Dogstooth spar*).	Lumière jaune constante et permanente pendant un temps considérable.	*Idem.*	Cristal solide. 6 décharges.	Lumière orange, mais seulement à une température élevée.

Suite *des Expériences faites sur la propriété que possède l'électricité de communiquer aux corps la phosphorescence et la coloration ;*

Par M. Pearseall.

J'ai déjà montré, dans une notice publiée précédemment, que les minéraux phosphorescens qui ont la propriété d'émettre de la lumière lorsqu'ils sont chauffés, et qui dans les circonstances ordinaires ne peuvent présenter ce phénomène une seconde fois, acquièrent de nouveau cette propriété en étant soumis à l'action d'une décharge électrique. Je me propose maintenant de présenter quelques observations et quelques expériences en addition à ces premières remarques sur la phosphorescence.

Les résultats que j'ai déjà obtenus semblaient conduire à admettre que l'électricité pouvait non seulement modifier la propriété phosphorescente des corps, en augmenter l'intensité, la leur rendre lorsqu'ils l'ont perdue, mais aussi la faire naître dans des substances qui, jusqu'alors, n'avaient point paru la posséder.

Les effets que j'ai déjà décrits m'ont paru avoir généralement lieu avec tous les corps phosphoriques ; quant à ceux qui ne le sont pas, les expériences faites sur les substances les plus communes montreront avec quelle facilité l'électricité peut les rendre susceptibles d'acquérir la phosphorescence.

Les fragmens soumis à l'expérience étaient placés dans une cavité creusée dans un morceau d'ivoire, et à laquelle aboutissaient deux fils de métal. Les décharges régulières qui passaient au travers de ces fils provenaient d'une bouteille de Leyde, dont l'armure avait deux pieds carrés de surface. Les portions électrisées étaient ensuite presque toujours soumises à l'action d'une forte chaleur, de manière à développer la lumière phosphorique dans sa plus grande intensité.

Le marbre blanc de statuaire ne produisit aucune lumière dans son état naturel; après avoir été soumis à l'action de douze décharges, et avoir été chauffé sur du platine, il émettait une faible lueur orange.

Le même marbre, calciné à une chaleur rouge, et électrisé par douze décharges, émit, par l'effet de l'application de la chaleur, une lumière claire, orange et violette.

Lorsque la partie carbonacée de l'ivoire en eut été séparée, ce corps émit une lumière lilas après avoir été traversé par quatorze décharges électriques. Cette substance était cependant très-faiblement lumineuse lorsqu'on la chauffait à son état naturel.

La nacre calcinée et soumise à douze décharges donna une forte lumière où brillaient les couleurs rose, violette et bleue, qui étaient visibles quelquefois toutes ensemble sur différentes parties du fragment.

Des coquilles d'huître calcinées et chauffées donnèrent, après quinze décharges, une forte lumière de longue durée, et où l'on remarquait les couleurs orange, jaune et vert clair.

Des arêtes de poisson (de sèches), calcinées, émirent,

après avoir été soumises à l'action de six décharges électriques, une vive lumière lilas et violette; six nouvelles décharges ajoutées aux premières produisirent une lumière phosphorescente rose, pourpre et jaune.

Des coquilles communes de pétoncles furent calcinées et soumises à l'action de douze décharges électriques; l'application de la chaleur produisit une lumière de longue durée, dans laquelle se trouvaient mélangées la couleur saumon, le rose et des teintes azur foncé. La lumière et les couleurs développées dans la phosphorescence de ces échantillons, étaient d'une extrême délicatesse.

La chaux donnait une lumière faible et de couleur orange lorsqu'on la chauffait à son état naturel; mais si, après l'avoir soumise à l'action d'une chaleur rouge, on la laissait refroidir, puis on la faisait traverser par douze décharges électriques, elle émettait une brillante lumière de couleur orange lorsqu'on la chauffait de nouveau.

Des coquilles d'œufs ordinaires n'émettaient aucune lumière; mais douze décharges de la jarre électrique les rendaient susceptibles d'en produire une d'une vive couleur.

Les expériences précédentes ont été faites sur des substances qui ne possédaient pas naturellement la propriété phosphorique, mais qui cependant ont acquis la phosphorescence avec une beauté, une variété et une intensité de couleur supérieures à celles que l'on rencontre dans des échantillons dans lesquels la phosphorescence est naturelle.

Les résultats que j'avais obtenus avec les variétés de

spath fluor que j'avais pu me procurer, avaient déjà été publiés, sous forme de table, dans ma précédente notice; les nouveaux échantillons que j'ai examinés depuis ont présenté des phénomènes semblables.

C'est M. Sowerby qui a déterminé les localités probables dans lesquelles ont été trouvées quelques-unes des variétés suivantes de fluors. Dans la table qui suit, la seconde colonne indique la phosphorescence naturelle du minéral; la troisième le nombre des décharges qu'a subies le minéral calciné, ainsi que les apparences phosphoriques qui sont résultées de l'application subséquente de la chaleur.

1. Fluor vert probablement de Cornouailles.	Rose et à la fin couleur orange.	6 à 12 décharges : un vert brillant et à la fin couleur pourpre. 36 décharges : le vert devient à peu près aussi intense que dans la phosphorescence naturelle de la chlorophane.
2. Fluor vert (cubes à arêtes émoussées) de Wear-Dale, en Cumberland.	Bleu foncé et pourpre.	20 à 40 : lumière d'abord verdâtre, puis violette, et ensuite pourpre foncé très-belle.
3. Fluor cubique d'un jaune pâle (Gersdorff).	Lumière verte et violette.	12, 24, 36 : lumière jaunâtre de peu de durée, se changeant à la fin en pourpre.
4. Fluor cubique vert pâle, du Cumberland.	Lumière faible vert pâle, se changeant en rose et en violet.	12 : lumière verte et d'un beau pourpre. 24 : lumière verte et pourpre, et à la fin de couleur orange.
5. Fluor cubique vert pâle (Cumberland).	Beau pourpre.	12 : lum. verte et pourp. 36 : lumière verte et de teintes différentes, changeant rapidement.
6. Fluor pourpre foncé (Derbyshire).	Lumière intense mélangée de couleur verdâtre, pourpre et orange.	12 : un fragment émit une lumière intense, dont la teinte verdâtre était presque blanche. 50 : lumière de peu de durée, d'une belle couleur verte.

7. Fluor cristallin massif (Derbyshire).	Lumière d'un vert et rose faible de peu de durée.	24 : lumière jaunâtre.
8. Portion de la surface cristallisée du fluor foncé formé dans des concrétions (Derbyshire).	Lumière violette devenant rose et bleue.	12 : lumière de très-peu de durée. 60 : lumière très-forte et presque blanche.
9. Fluor cubique, cristaux violets transparens.	Lumière d'un beau pourpre.	12 : point de lumière. 24 : lumière pourpre faible.
10. Fluor cubique blanc.	Teintes bleues et rosées.	12 : lumière bleu pâle et rose, changeant en jaunâtre ; lumière vive à la fin.
11. Fluor vert.	Teinte mélangée de violet, jaune pâle, rose et bleu pâle.	12 : vert brillant se changeant en pourpre ; lumière vive.
12. Portion blanche d'un fluor massif violet.	Lumière pourpre.	12 : lumière violette, se changeant en une lumière jaune citron assez fixe.

En comparant la phosphorescence naturelle des corps avec celle que leur a donnée l'électricité, on trouve que la série de leurs couleurs est différente dans presque tous les échantillons que l'on a soumis à l'examen. Dans les cas où quelques fluors naturels émettent une lumière de différentes couleurs, l'action électrique n'en détermine qu'une seule ; et lorsqu'au contraire le minéral présente une seule couleur naturelle, celle-ci est remplacée par la phosphorescence de couleurs variées, parmi lesquelles la teinte primitive ne reparaît point.

Comme la lumière acquise augmentait visiblement de beauté, de variété et d'intensité dans plusieurs échantillons, lorsqu'ils étaient soumis à des décharges électriques répétées, les expériences suivantes furent

faites dans le but d'observer suivant quelle progression ces qualités allaient en augmentant. Le fluor vert de Wear-Dale, Cumberland (n° 2 de la table précédente), fut choisi à cause de la couleur foncée de la lumière qu'il émettait. Après la calcination, on le plaça sous l'influence de décharges consécutives, dont l'intensité était réglée par un électromètre attaché à la jarre.

La variété de fluor soumise à l'expérience, présentait, dans sa phosphorescence naturelle, une lumière bleu foncé et pourpre; les expériences furent faites successivement sur les mêmes fragmens.

1re décharge. Phosphorescence pourpre pâle, lorsqu'on eut chauffé l'échantillon.

2e *id.* Vert pâle se changeant en pourpre.

3e *id.* Les mêmes couleurs, plus intenses et de plus longue durée.

4e *id.* Pourpre avec augmentation d'intensité.

6e *id.* Lumière verte, plus vive et plus foncée.

10e *id.* Lumière verte, vive; couleur pourpre très-belle et augmentant en durée.

20e *id.* Couleurs foncées; lumière plus durable.

40e *id.* Couleurs très-riches; le pourpre inclinant au rouge vers la fin.

100 décharges rendirent la couleur verte entièrement brillante et tirant sur le jaune; le pourpre était devenu d'une teinte superbe.

160 décharges produisirent une lumière intense, et à peu près blanche, lorsque l'échantillon eut été soumis à l'action de la chaleur; elle fut suivie d'une lumière

colorée d'un vert brillant, ensuite de pourpre pendant long-temps, et enfin de jaune accompagné de teintes violettes.

Ce fragment fut successivement chauffé et électrisé à peu près quinze fois, et à des températures variables et intenses; cependant la substance ne paraît pas avoir éprouvé aucune détérioration dans la faculté de produire la lumière phosphorique.

Le fait de la communication et du rétablissement de la phosphorescence, peut être considéré comme prouvé par les exemples que nous venons de citer.

La table suivante montre la permanence de la propriété ainsi *communiquée*. Les minéraux dont on a fait choix sont les fluors dont il a été précédemment question; ils ont été calcinés, électrisés et divisés en deux portions, dont l'une, renfermée dans des tubes de verre, a été exposée aux rayons du soleil, et l'autre, enveloppée dans du papier, a été placée dans l'obscurité.

Les fragmens ont été chauffés après avoir été ainsi exposés à la lumière ou privés de son influence.

Après 21 jours d'exposition à la lumière.	Après 21 jours d'obscurité.	Fragmens conservés dans l'obscurité pendant 3 mois.
1. Lumière faible pourpre.	Belle lumière verte et pourpre.	Lumière vive, jaune, se changeant en pourpre brillant.
2. Lumière jaune et pourpre brillant.	Lumière verdâtre et pourpre intense.	Teintes variées, le vert se changeant en pourpre qui était la teinte dominante.
3. Lumière orange et violette dans quelques parties.	Lumière orange.	Teintes fades, changeant rapidement de l'orange en pourpre.
4. Couleur jaune foncé et verdâtre.	Jaune pâle, vert, violet et pourpre; lumière vive.	Teintes composées de jaune, d'orange, de vert pâle et de pourpre.
5. Légèrement phosphorescent.	Jaune, vert et pourpre vif.	Vert fade et pourpre.
6. Jaune et orange.	Jaune.	Lumière vive, jaune et orange.
7. Orange, jaune.	Jaune pâle, lumière vive se terminant en pourpre.	Lumière jaune.
8. Lumière jaune bornée à quelques points.	Lumière vive, jaune pâle.	Vert et violet.
9. Sans lumière.	Lumière principalement pourpre pâle.	Teintes incertaines de pourpre.
10. Sans lumière.	Lumière verte et pourpre.	Lumière verte et pourpre de peu de durée.
11. Lumière très-faible et sur quelques portions seulement.	Teintes changeantes finissant par le pourpre.	Lumière jaune et pourpre.
12. Lumière faible.	Jaune vif se changeant en pourpre.	Lumière jaune et pourpre.
Teintes d'un vert foncé et jaune.	Vert brillant produit par un fragment d'apatite qui avait été également calciné et électrisé.	

Il paraît que par l'effet d'une exposition de 21 jours à la lumière du soleil, les fragmens des n°s 1, 5, 11 et 12 avaient à peu près perdu toute leur phosphorescence, et que les n°s 9 et 10 l'avaient complètement perdue; les couleurs des n°s 1, 4, 6, 7, 8 et 12 avaient éprouvé une modification par l'effet de la durée de leur exposition à

la lumière ; c'est ce dont on peut s'assurer en comparant leur phosphorescence avec celle qui est indiquée dans la première table ; le temps paraît déterminer l'apparition des teintes pourpre et orange.

La troisième colonne indique la phosphorescence développée par l'électricité qui s'était conservée après un intervalle de trois mois.

Les effets décrits dans cette notice et dans la précédente, sont ceux qui sont produits après que l'on a détruit par l'application d'une forte chaleur, la phosphorescence qui existe naturellement dans les minéraux. Nous allons nous occuper d'une autre classe de phénomènes qui résultent de l'exposition à l'action électrique, des substances qui conservent encore leur phosphorescence naturelle.

Le résultat de ces dernières expériences fut de produire une série de couleurs magnifiques et une augmentation d'intensité dans la phosphorescence naturelle, dont il serait difficile de donner une idée. On fit usage des cristaux de fluor dont on a indiqué les localités dans la première table. On a conservé dans celle-ci le même ordre.

MINÉRAUX.	COULEUR de la phosphorescence naturelle.	NOMBRE des décharges électriques.	COULEUR de la lumière phosphorique ajoutée par l'effet de l'électricité, après qu'on a chauffé le minéral jusqu'à la décrépitation.
1. Fluor vert (fragment d'un vert jaunât.)	Rose et orange.	24	Vert, bleu brillant, pourpre intense et riche, et ensuite des teintes de rose ; lumière très-vive.
(Fragment d'un vert bleuâtre.)	Lumière à peu près blanche, puis lilas, rose et orange.	16	Vert émeraude très-brillant, ensuite pourpre, et enfin rose.
2. Fluor vert.	Lumière bleu de cobalt et pourpre.	20	Pourpre intense. Plusieurs portions émirent une lumière orange foncé. Après avoir été chauffé au rouge plusieurs fois, ce fragment émit encore une lumière bleuâtre.
3. Fluor jaune.	Lumière violette plutôt faible.	16	Lumière jaune citron, violette et de plusieurs couleurs changeantes pendant la décrépitation.
4. Fluor vert pâle.	Vert pâle, rose et pourpre.	25	Vert, jaune paille, pourpre, orange et de plusieurs autres couleurs.
5. Fluor vert pâle.	Beau pourpre.	20	Bleu intense et vif, rose et pourpre.
6. Fluor pourpre foncé.	Vert, rose, pourpre et orange.	20	Vert foncé, jaune citron, pourpre et orange. La lumière de quelques-unes des portions était très-forte et à peu près blanche.
7. Fluor foncé.	Teintes verdâtres et roses.	14	Lumière très-intense, d'un blanc jaunâtre, puis verdâtre, orange fade et rose.
8. Fluor foncé.	Violet pâle et rose.	12	Lumière d'un jaune verdâtre, jaune, rose et orange.
9. Fluor cubique violet.	Pourpre.	12	Bleu d'azur très-intense, quelquefois jaunâtre ; lumière très-vive, à peu près blanche sur quelques points du fragment.
10. Fluor vert.	Violet et jaune orange.	12	Vert émeraude brillant, violet et orange, lumière très-forte ; ces changemens étaient très-frappans.
Fluor compact, pourpre foncé.	Violet et rose.	12	Lumière verte, jaune, rose et orange.
Apatite (phosphate de chaux).	Jaune-vert brillant.	12	Lumière très-vive, de couleur vert jaunâtre, olive et orange.

La phosphorescence imprimée artificiellement paraît différer par ses couleurs de la phosphorescence naturelle ; elle est développée à des températures plus basses

que celle-ci, et s'unit avec elle de manière à en augmenter également la durée et la force.

Les expériences qui précèdent, peuvent suffire pour montrer que les minéraux qui sont naturellement phosphorescens quand on les chauffe, n'acquièrent pas ainsi cette propriété au plus haut degré, mais qu'elle peut être encore augmentée chez eux par des moyens artificiels. Ainsi, des échantillons de fluor dont la phosphorescence était faible ou incertaine, ont été mis, par le moyen de l'électricité, au niveau des corps les plus phosphorescens; quelques variétés même ont pu rivaliser, sous ce rapport, avec le fluor de Sibérie. On n'avait pas encore, à ce que je crois, indiqué aucun moyen d'augmenter la phosphorescence naturelle des corps.

Une portion de ces minéraux électrisés fut conservée dans l'obscurité pendant un intervalle de 50 jours. Au bout de ce temps, on les examina de nouveau; ils possédaient encore l'excès de phosphorescence qui avait été développée chez eux; dans quelques-uns d'entre eux l'ordre des teintes était encore le même. On observa du changement chez quelques autres où la teinte orange diminuait évidemment.

Influence de la structure dans les corps phosphorescens.

Comme le phosphate de chaux minéral (apatite) possède naturellement un degré de phosphorescence très-intense, il fut choisi pour être l'objet de plusieurs expériences relatives à l'influence que peuvent exercer les différentes formes du même composé chimique.

On fit précipiter, au moyen des alcalis, du phosphate

de chaux en solution dans l'acide muriatique. On le recueillit, et on le laissa se réunir par l'agrégation de ses particules en le séchant soigneusement. Il fut ensuite exposé à une température élevée, mais sans donner de signe de phosphorescence. Puis on le calcina et on en électrisa, au moyen de 20 décharges provenant de jarres de deux pieds de surface, des morceaux durs et compactes sans obtenir d'eux de phosphorescence. Il en fut de même lorsque l'on eut réduit la substance en poudre.

On traita de la même manière de l'apatite, en la dissolvant, la précipitant, la séchant, la calcinant et l'électrisant, et le tout avec aussi peu de succès.

Un calcul de phosphate de chaux fut électrisé et chauffé, sans qu'il parut de lumière. Après avoir été ensuite calciné par l'action d'une chaleur rouge, il fut soumis à l'influence de douze décharges. Les fragmens exposés de nouveau à la chaleur émirent alors une lumière diversement colorée. En augmentant jusqu'à vingt le nombre des décharges, on développa avec plus d'intensité les couleurs verte, jaune et orange, ainsi que la lumière en général. Il est évident que, dans ce cas, le changement opéré devait résulter de la destruction de la matière organique répandue dans la masse minérale.

Ces corps pouvant être considérés comme identiques sous le point de vue chimique, la grande différence qui existe entre eux sous le rapport de leur pouvoir phosphorescent est due, en quelque façon, à leur état mécanique.

La force de la cohésion, l'arrangement des particules, leur contexture et l'étendue des surfaces, sont toutes des circonstances qui peuvent influer sur les résultats.

Du spath fluor réduit en poudre devint phosphorescent quand on l'eut chauffé.

Après avoir pulvérisé du spath fluor cristallisé (fluorure de calcium), et l'avoir dissout dans l'acide muriatique, on le précipita par l'ammoniaque; il fut ensuite séché, puis calciné à une chaleur rouge, sans devenir capable d'émettre aucune lumière. L'électricité ne lui donna pas mieux cette faculté.

La solution d'acide muriatique déposa, au bout de quelque temps, des petits cristaux fragiles de fluorure de calcium, qui perdirent leur forme par l'effet de la dessication; ils décrépitèrent légèrement lorsqu'on les eut soumis à l'action de la chaleur, et devinrent phosphorescens.

Il y a certaines classes de corps entre lesquels on remarque une différence prononcée sous le rapport de la lumière qu'ils sont susceptibles d'émettre. Ainsi tous les minéraux calcaires, tels que les carbonates de chaux et les spaths fluor, peuvent devenir phosphorescens; tandis qu'aucun des échantillons de quartz siliceux et de minéraux alumineux, qui furent soumis à l'expérience, ne parurent posséder naturellement la propriété phosphorescente, ni pouvoir devenir capables de l'acquérir.

Je ne dois pas omettre de mentionner que j'ai plusieurs fois observé un retour de phosphorescence après que la lueur phosphorique avait disparu. Un exemple de ce fait m'a été fourni par un cristal de spath fluor qui avait été calciné tout entier : après avoir été déposé quelques mois dans l'obscurité, il se trouva avoir regagné une légère phosphorescence. D'autres échantillons qui ne donnaient aucun signe de lumière, lorsqu'ils avaient été

chauffés après la calcination, devinrent lumineux lorsqu'on les fit chauffer après les avoir long-temps soustraits à l'action de la lumière. On pourrait citer d'autres substances, outre celles dont nous venons de parler, dont la phosphorescence faible, mais constante, ne peut pas être seulement le résultat de circonstances purement accidentelles.

Les coquilles de pétoncle commun paraissent posséder une structure éminemment propre à la phosphorescence, ainsi que des coquilles d'huîtres calcinées et des arêtes de poisson, surtout lorsqu'elles ont été exposées à la lumière pendant quelque temps. Il y a eu des cas où ces substances, après avoir été fortement calcinées, devenaient visibles quoiqu'elles eussent été chauffées plusieurs fois et conservées dans l'obscurité. Si nous parlons de ces faibles degrés de lueur, quoiqu'on ne puisse guère les confondre avec la lumière qui s'est manifestée dans les cas précédens, c'est qu'on a eu soin de les éviter dans les expériences suivantes. Après tout, l'élévation de la température peut avoir bien plus d'influence sur ce genre d'effets qu'on ne l'a supposé jusqu'à présent; car il se pourrait qu'elle agît par les changemens de structure qu'elle peut occasionner dans les corps, aussi bien que par une action directe nécessaire au développement du phénomène.

Je conclus, d'après les motifs que j'ai précédemment exposés, que la phosphorescence des corps et les modifications qu'elle peut éprouver, dépendent de la structure et de l'état mécanique des substances soumises à l'examen.

Les beaux résultats que produit l'électricité me conduisirent naturellement à en varier le mode d'applica-

tion ; et au lieu de faire passer, comme dans les expériences que j'ai précédemment décrites, la décharge électrique directement au travers des substances, je renfermai celles-ci dans des tubes de verre, afin d'éviter autant que possible la portion de l'effet qui pouvait être due à la matière rayonnante qui s'échappait des étincelles. Malgré ces précautions, la phosphorescence était encore évidente, ainsi que le prouvent les expériences suivantes.

(1) Des fragmens de coquilles d'huîtres calcinées, furent introduits dans de petits tubes de verre hermétiquement fermés, et placés eux-mêmes dans des tubes plus longs. On faisait passer la décharge électrique sur la surface extérieure des petits tubes.

Les fragmens se trouvèrent être devenus phosphorescens lorsqu'on les chauffa, après avoir été soumis à l'action de 160 décharges d'une jarre.

(2) Six petits tubes scellés à leurs extrémités, et contenant de la chlorophane calcinée; des arêtes de sèche et des coquilles de pétoncles également calcinées, furent introduits dans un cylindre de verre ouvert aux deux bouts.

Le cylindre de verre fut ensuite introduit dans un tube d'un plus grand diamètre, et l'espace compris entre eux fut rempli de fragmens de coquilles d'huîtres calcinées et de différens fluors; tous les cylindres de verre furent placés horizontalement.

On fit passer 225 décharges au travers du tube intérieur; les fragmens contenus entre les deux cylindres devinrent décidément phosphorescens lorsqu'on les chauffa.

On examina ensuite le contenu des tubes qu'on avait si fortement électrisés.

Le fluor de chlorophane renfermé dans deux des tubes n'était pas devenu phosphorescent. Les coquilles d'huîtres calcinées avaient acquis une lumière orange-rose et bleuâtre.

Deux autres tubes contenaient d'autres coquilles de pétoncles calcinées, qui émirent, aussitôt qu'elles furent chauffées, une lumière couleur de flamme rose et pourpre.

On conçoit que ces expériences étaient très-pénibles; un nombre moins considérable de décharges produisait bien un peu d'effet, mais je n'étais pas satisfait avant que les résultats les moins frappans eussent été déterminés par 30 ou 40 décharges. Les deux expériences que je viens de décrire ont exigé environ 3000 révolutions d'une grande machine à cylindre.

J'eus recours ensuite à l'électricité voltaïque, comme source du pouvoir phosphorique, quoiqu'il me semblât d'abord qu'on pourrait croire qu'aucun effet ne serait produit, soit à cause du pouvoir isolant du minéral, soit parce que si la quantité et l'intensité de l'électricité étaient augmentées, on pouvait craindre que la forte chaleur qui a lieu à l'interruption du circuit, ne détruisît la phosphorescence qui pourrait être produite par l'effet du courant continu de vive lumière qui l'accompagne.

Des fragmens de coquilles d'huîtres et de pétoncles calcinées furent exposées à la lumière voltaïque des pointes de charbon communiquant avec les extrémités d'une batterie voltaïque de cent paires, de quatre pouces

de côté chacune; les décharges avaient lieu par intervalles, de manière à ressembler à une série d'étincelles ordinaires, et en prenant les précautions nécessaires pour éviter l'élévation de température du tube et des fragmens qu'il contenait; au bout de dix minutes, ces fragmens parurent avoir acquis de la phosphorescence au travers du verre, car ils étaient faiblement lumineux lorsqu'on les chauffait. Le fluor pourpre commun calciné, ne parut pas éprouver d'influence du voisinage de la décharge voltaïque.

La poudre de coquille d'huître calcinée et exposée à la lumière directe, de manière à lui présenter une surface étendue, devint phosphorescente quand on la chauffa.

Du fluor pourpre calciné fut placé dans un tube; la décharge voltaïque avait lieu dans le tube même, au-dessus et au travers des fragmens, qui étaient ainsi soumis à l'influence des décharges voltaïques et des courans provenant du charbon et des pôles métalliques; mais aucune phosphorescence n'eut lieu lorsque cette substance fut chauffée.

Une capsule d'argent communiquant avec l'un des pôles fut couverte d'une couche de spath fluor calciné; une pointe de charbon qui aboutissait à l'autre pôle était disposée de manière que les étincelles et les décharges étaient obligées de passer constamment au travers des fragmens du minéral; mais le fluor ne devint point lumineux quand il fut chauffé.

Des coquilles de pétoncles calcinées devinrent phosphorescentes dans les mêmes circonstances. Il y a donc

de grandes différences entre l'effet de l'électricité et celui de l'électricité voltaïque pour conférer à ces corps les propriétés phosphoriques.

Sur la coloration des spaths fluors par l'action de l'électricité.

J'avais annoncé dans la notice précédente que certains spaths fluors, rendus blancs par la calcination, devenaient colorés après avoir été électrisés, et qu'une couleur bleue était émise par des échantillons dont le pourpre était la couleur primitive. Comme la cause de la coloration de ces minéraux a été souvent un sujet de recherches chimiques, on me permettra de décrire quelques expériences qui présentent ce sujet sous un point de vue nouveau. Les fluors sont les mêmes que ceux dont on s'est servi dans les premières expériences sur la phosphorescence ; ils furent d'abord rendus blancs par l'action de la chaleur.

Le fluor de Cornouailles, après la calcination, devint incolore, à peu près transparent, et se fendit en très-petit fragmens qui émirent une teinte rose après 32 décharges d'une grande jarre.

Le cristal n° 2 (voyez la première table) paraissait avoir une couleur vert-pâle quand on le regardait par transmission, mais bleue quand on le voyait par réflexion. Chauflé au rouge, il devint incolore et un peu semblable à l'opale; les bords acquirent une teinte bleue après qu'il eut été exposé à l'action de 40 décharges.

Un grand cristal de fluor de couleur citron, devint opaque et blanc après la calcination ; 36 décharges pro-

duisirent les couleurs lilas et bleue d'une manière prononcée.

Le fluor cubique du Cumberland, n° 5, vu par réflexion, était devenu pourpre; les fragmens blancs opaques calcinés furent rendus décidément roses par 36 décharges.

Le n° 6, fluor pourpre cubique de Berealston (Cumberland), vu par transmission, présentait des bandes de bleu et de violet. Le changement qui avait eu lieu dans la position des lignes opaques, indiquait évidemment que la calcination avait altéré sa structure. 50 décharges donnèrent une couleur bleu pâle à quelques portions seulement. Le fluor pourpre foncé devint blanc par la calcination, et reçut une teinte bleuâtre par l'effet de 24 décharges.

12 décharges rendirent le n° 8 bleuâtre; 60 décharges électriques dirigées sur le fluor calciné le firent paraître bleu.

Le n° 9 était devenu presque opale par l'effet de la calcination; il acquit une faible teinte rose par l'action de 24 décharges électriques.

Les variétés que présentent ces teintes éloignent toute supposition d'un dépôt de matières étrangères opéré par les décharges électriques; ainsi dans une expérience où des fragmens avaient été soumis à l'action d'environ 100 décharges, et où une pièce de métal avait été placée sur la route que parcourait l'électricité, on trouva qu'elle avait conservé tout son lustre métallique. On peut donc conclure avec assez de certitude, que la couleur acquise est uniquement due à un changement dans la structure.

Les teintes ainsi produites n'étaient pas permanentes;

quelques portions de fragmens qui les avaient acquises et qui furent exposées à la lumière, perdirent leurs couleurs au bout de quelques jours; d'autres portions conservées dans l'obscurité, possédaient encore leurs teintes extérieures au bout de deux mois.

Les teintes roses sont plus vives le long des bords et s'adoucissent sur les surfaces. Les teintes bleues sont plus fortes sur les angles des fragmens et sur les angles solides des fentes.

J'appelle aussi l'attention sur une distribution semblable des couleurs qu'on peut observer dans les cristaux de grande dimension, et dans les échantillons de fluor massif pourpre foncé, dont les couleurs sont inégalement réparties sur la surface, quelques portions étant à peu près blanches, d'autres ayant une faible teinte de violet, pourpre ou bleu, tandis que près des bords et des angles solides des cristaux, les couleurs augmentent d'intensité.

Si le fluor massif foncé est mis en pièces, on peut choisir celles qui sont à peine colorées, excepté sur les bords et les surfaces des portions différemment cristallisées qui viennent d'être séparées : sur ces portions-là il y a une couleur intense.

Je pris une grande masse de fluor pourpre, du poids de plusieurs livres, et j'en séparai une portion appartenant à un grand cristal cubique, qui était d'un pourpre foncé dans les bords et les angles solides, tandis que la position intérieure, près du centre des surfaces extérieures, était presque blanche; les cristaux avaient une apparence pommelée; la portion blanche était extrêmement phosphorescente, mais aucune couleur ne fut

produite lorsqu'on la calcina dans un creuset jusqu'à la chaleur rouge et qu'on la soumit à l'électricité, quoiqu'elle devînt cependant fortement phosphorescente.

C'est une circonstance curieuse que ces portions de fluor qui sont naturellement les plus colorées, sont aussi, lorsque la chaleur les à blanchies, les plus promptes à recouvrer leurs couleurs par l'électricité. Et comme cette puissance paraît ne conférer ces couleurs qu'en modifiant de quelque manière l'arrangement des particules, ne se pourrait-il point que les fluors naturels dussent leurs couleurs à une structure particulière ? Ne peut-on pas supposer que la nature emploie les mêmes moyens, et que c'est l'électricité qui occasionne la coloration de ces corps à leur état naturel ? Les couleurs naturelles et produites sont les unes et les autres détruites par la chaleur, et la couleur, ainsi que la phosphorescence, peut se donner à plusieurs reprises par l'électricité.

Je puis maintenant, je crois, me hasarder à tirer les conclusions suivantes des expériences que j'ai exposées avec détail, et qui ont démontré que l'électricité était capable de rendre aux corps la phosphorescence qu'ils ont perdue.

La faiblesse des effets phosphorescens que l'on obtient en exposant les substances à l'action de la vive lumière et du courant continu de l'électricité voltaïque, nous conduit à conclure que la lumière et la grande quantité d'électricité ne sont pas essentiellement nécessaires à la production de ces effets, mais que ceux-ci sont principalement dus à une électricité très-intense, telle que celle qui provient des décharges de l'électricité ordinaire.

Comme l'électricité elle-même ne traverse pas le verre,

voici comment on peut expliquer les effets produits sur les substances hermétiquement renfermées dans des tubes. Lorsque l'extérieur de ces tubes est électrisé par l'influence d'une décharge très-intense, la surface intérieure se trouve être, au même instant, dans un état électrique correspondant, et les substances qui lui sont contiguës deviennent phosphorescentes par l'effet de l'électricité développée de cette manière.

Les couleurs diverses des corps proviennent, je crois, en général, de leur structure particulière qui les rend capables de décomposer la lumière et de réfléchir certains rayons particuliers.

J'ai montré par mes expériences, que l'on peut déterminer dans certaines variétés de fluors, en les électrisant très-fortement, une structure telle qu'ils deviennent colorés; et comme l'électricité influe, sous différentes conditions, sur les rapports qui existent entre les molécules et les masses de la matière, en opérant, détruisant et suspendant leurs combinaisons diverses, ne pourrait-on pas admettre que, lorsqu'une substance telle que du fluor calciné, qui n'est pas phosphorescente, est exposée à l'action de décharges électriques, il en résulte des vibrations entre les particules qui, se renouvelant à chaque décharge, modifient graduellement la structure du corps et lui impriment un état particulier? L'action de la chaleur ne consisterait-elle point à permettre au corps de revenir à son état primitif de structure, et ne seraient-ce point ces vibrations qui ont lieu dans les atomes de la matière, lorsqu'il y a changemens de structure, qui donneraient naissance à la lumière produite dans ces phénomènes.

Cette explication me paraît être tout-à-fait d'accord, soit avec ce qu'on sait des lois et du mode d'action de la lumière, de la chaleur et de l'électricité, soit avec les conditions dans lesquelles se trouvent placées les substances terreuses.

Il peut y avoir, indépendamment de la chaleur et de l'électricité, d'autres causes qui contribuent à opérer ces changemens alternatifs de structure; mais l'hypothèse ci-dessus, semble s'appliquer particulièrement bien aux phénomènes de la phosphorescence. L'altération des couleurs phosphoriques au bout d'un certain temps, peut être regardée comme une conséquence des variations de la température atmosphérique, qui sont suffisantes pour changer assez la position des particules, de telle sorte que lorsqu'on applique ensuite la chaleur, les vibrations qui en résultent sont moindres et incomparablement plus faibles.

Nota. Depuis la publication de mon précédent travail, j'ai eu connaissance d'un ouvrage relatif à la phosphorescence des corps, de Placidus Heinrich, et d'un article sur le même sujet contenu dans la Chimie de Gmelin, l'un et l'autre en langue allemande.

D'après l'extrait contenu dans le traité de ce dernier auteur, il me paraît que l'électricité a déjà été employée dans ce qui concerne la phosphorescence, et l'on a vu que certains corps que la chaleur peut rendre phosphoriques, mais qui perdent cette propriété par la calcination, peuvent la recouvrer par l'effet de secousses électriques; on pourrait peut-être lever les doutes qui peuvent rester à cet égard en consultant l'ouvrage original.

Mon attention a aussi été portée sur quelques expériences de M. Skrimshire (*Enc. Métrop.*, art. *Électricité*, § 177), dans lesquelles, en tirant des étincelles de certaines substances, ou en les faisant traverser par des décharges électriques, on leur conférait une phosphorescence passagère. On avait soin de fermer les yeux jusqu'au moment où l'on entendait le bruit de la décharge, et les ouvrant tout de suite après, on observait la lumière. Je n'ai pas approfondi les détails de ces expériences dont la suite de mes recherches était indépendante, et j'ai obtenu les résultats que je viens d'exposer avant d'avoir eu connaissance d'aucun travail sur ce sujet.

(*Journ. of Royal Institution* et *Biblioth. universelle.*)

MÉMOIRE *sur la Force élastique de la vapeur du mercure à différentes températures;*

PAR M. AVOGADRO.

(Extrait communiqué par l'auteur.)

(Le mémoire original fera partie du XXXVIe vol. des Mémoires de l'Académie de Turin.)

On sait par les expériences de MM. Dulong et Petit que le mercure bout sous la pression atmosphérique à la température 360° de l'échelle centigrade, mesurée sur le thermomètre à mercure, ou 350° de la même échelle sur le thermomètre à air corrigé de la dilatation du verre; c'est-à-dire qu'à cette température la force élastique, ou

maximum de tension de la vapeur du mercure est égale à la pression atmosphérique, ou à la pression exercée par une colonne de mercure d'environ $0^m,76$. Mais il n'a été fait encore, que je sache, aucune recherche sur la marche que la force élastique, ou tension de la vapeur de ce métal liquide, suit à d'autres températures supérieures ou inférieures au point de son ébullition, comme on en a fait pour la force élastique ou tension de la vapeur de l'eau et de quelques autres liquides. Une telle recherche ne peut manquer cependant d'intéresser les physiciens, soit en elle-même, et comme tendant à compléter nos connaissances sur ce métal si généralement employé dans nos expériences, soit en tant que les résultats qu'on en obtiendra pourront servir de termes de comparaison à ceux déjà trouvés relativement aux tensions des vapeurs des autres liquides, pour appuyer ou contredire les idées qu'on pourrait se former sur les lois générales qui président aux phénomènes de la vaporisation de tous les liquides.

L'objet du mémoire, dont je donne ici l'extrait, est d'exposer les résultats de quelques expériences que j'ai exécutées dans cette vue, et les tentatives que j'ai faites pour lier ces résultats entre eux en leur appliquant les différentes formules, ou purement empiriques, ou en partie fondées sur des idées théoriques, par lesquelles on a déjà tâché de représenter la marche des tensions des vapeurs de l'eau et de quelques autres liquides à différentes températures.

Mes expériences ont été faites à des températures inférieures à celle de l'ébullition du mercure, mais assez rapprochées de ce point et dans un intervalle assez étendu

pour déterminer avec quelque précision la marche des tensions de sa vapeur. Je ne pouvais pour cela appliquer au mercure le procédé par lequel Dalton a déterminé les tensions de la vapeur aqueuse entre 0° et 100° c., savoir en examinant de combien la vapeur formée dans le vide supérieur d'un tube barométrique, à différentes températures, aurait déprimé la colonne de mercure d'abord contenue à $0^m,76$ par la pression atmosphérique; il aurait fallu alors échauffer au moins entre 200° et 300°, et d'une manière bien uniforme et déterminée, la partie supérieure d'un baromètre, en entourant cette partie d'un liquide auquel on aurait communiqué la chaleur, ce qui aurait été presque impraticable. Mais j'ai considéré que le vide barométrique et la suspension initiale de la colonne de mercure à $0^m,76$ n'était ici nécessaire qu'afin que la vapeur pût se former dès qu'elle commençait à avoir une tension sensible, ce qui, pour la vapeur pure et isolée, exige en effet l'absence de toute pression étrangère à celle de la vapeur même. Il n'en est pas de même, comme on sait, lorsque la vapeur d'un liquide quelconque peut se mêler à un gaz permanent, et en particulier à l'air; la vapeur se forme alors, quelle que soit la pression exercée par cet air ou gaz, comme si le liquide n'était assujetti qu'à la pression de cette vapeur même; elle peut parvenir ainsi à soutenir par elle-même une portion de pression égale à la pression qu'elle soutiendrait à chaque température, si elle se formait dans le vide. D'après ce principe, il est clair que si on ménage au liquide qui doit se vaporiser un espace plein d'air renfermé sur du mercure, dont la surface soit de niveau avec une colonne du même liquide assujettie à la pres-

sion atmosphérique, il se formera de la vapeur qui se répandra dans cet air et s'y mêlera dès que la température sera suffisamment élevée pour lui donner une tension sensible ; mais cette tension de la vapeur s'ajoutera alors à l'élasticité de l'air qui soutenait primitivement la pression atmosphérique, et si on permet à cet air de se dilater, en déprimant la surface du mercure dans le réservoir et en élevant la colonne de mercure dans le tube avec lequel celui-ci communique, la dépression d'un côté et l'élévation correspondante de l'autre auront lieu non seulement par l'accroissement de volume que l'élévation de la température tend à donner à cet air, mais aussi par la pression qu'exerce la vapeur formée; et comme le volume que l'air seul doit prendre sous une température et pression données est connu, on pourra évaluer par là la portion de l'accroissement de volume et de pression due à la tension de la vapeur, ou en d'autres termes, mesurer cette tension par la colonne de mercure à laquelle elle fait équilibre.

L'appareil dont je me suis servi, d'après cette idée, pour la détermination de la force élastique de la vapeur du mercure à différentes températures, consiste en un siphon de verre renversé, dont la branche la plus courte est terminée par une boule, et la plus longue est ouverte à son extrémité supérieure. La courbure du siphon au-dessous de la boule, avec les deux tiers environ de la capacité de la boule même, est remplie de mercure qui s'élève à peu près au même niveau dans la branche ouverte, en sorte que de l'air se trouve renfermé dans la partie supérieure de la boule, à peu près sous la pression atmosphérique. Cet air porté au plus grand volume

qu'il doit prendre par l'accroissement de la température et la formation de la vapeur, ne peut arriver tout au plus qu'à remplir presque entièrement la boule, en déprimant la surface du mercure, sans s'étendre dans le tube. Par là cet air est toujours en contact avec une surface de mercure égale à la section horizontale de la boule dans l'endroit où le mercure s'arrête, section qui a partout un rapport assez considérable aux dimensions de l'espace occupé par l'air ; cela est nécessaire pour que la vapeur du mercure puisse arriver aisément, pendant un échauffement lent et progressif, dans tout cet espace, en se mêlant à l'air, au *maximum* de tension correspondant à chaque température, ou, pour me servir d'une expression consacrée par l'usage, pour que cet air puisse *se saturer* complètement de la vapeur aux différentes températures. Ce siphon est attaché à une échelle de laiton divisée en millimètres, qui sont marqués le long de la branche plus longue et ouverte, de manière qu'on peut mesurer l'élévation du mercure dans cette branche, et par là l'accroissement de volume de l'air renfermé dans la boule produit par la chaleur et par la formation de la vapeur, pourvu qu'on connaisse l'étendue que le volume primitif de l'air aurait occupée dans le tube.

Pour me procurer cette connaissance, j'ai fait une expérience préliminaire en mettant mon appareil dans l'eau bouillante, à la température de laquelle, comme on sait, la tension de la vapeur du mercure n'est pas encore appréciable. L'ascension du mercure dans le tube qui eut lieu dans ce cas m'a permis de calculer, d'après la loi de la dilatation de l'air, et toute correction faite pour le changement de pression de l'air et pour l'allon-

gement de la colonne du mercure même par la chaleur, la longueur correspondante sur le tube au volume de l'air de la boule réduit à 0° de température et à l'état initial de l'appareil. Ce volume au reste s'est trouvé tel qu'on pouvait s'y attendre d'après un calcul approximatif fondé sur les dimensions relatives de la boule et du tube.

Mais je dois avertir ici que l'air qu'on avait renfermé dans la boule de l'appareil au-dessus du mercure, avait été parfaitement desséché, ainsi que les parois mêmes de la boule et du tube, en tenant le tube ouvert pendant un temps suffisant sous une cloche avec de la chaux vive, ainsi qu'on le pratique pour obtenir le point de la sécheresse extrême dans les hygromètres; le mercure y avait été ensuite introduit très-chaud, sans permettre à l'air du tube aucune communication avec l'air extérieur. Sans ces attentions, ainsi que j'ai eu lieu de le remarquer dans un premier essai, l'humidité adhérente aux parois de la boule se vaporisant par la chaleur de l'eau bouillante, on aurait eu une dilatation apparente de l'air, d'après l'ascension du mercure, supérieure de beaucoup à celle que son volume primitif aurait dû prendre, et les résultats que l'on aurait eus ensuite en exposant l'appareil aux températures plus élevées, relativement à la vapeur du mercure, auraient été tout-à-fait fautifs.

Pour obtenir ces températures plus élevées et déterminer les tensions correspondantes de la vapeur du mercure, l'appareil fut plongé dans un vase contenant de l'huile d'olive qui s'élevait jusqu'au-dessus de la boule, avec un thermomètre à côté dont la graduation allait jus-

qu'au-delà de 300° c., et on échauffa en effet graduellement le tout jusqu'à cette dernière température, en observant à quelle hauteur répondait le mercure de l'appareil sur son échelle de laiton pour chaque température que le thermomètre indiquait successivement. Lorsque la température fut arrivée à 300°, on laissa refroidir lentement le vase contenant l'huile et tout l'appareil, et on nota de nouveau les élévations décroissantes du mercure sur l'échelle, correspondantes aux différentes températures indiquées par le thermomètre dans cette marche descendante. Les erreurs provenant des différences qu'il pouvait y avoir entre les indications du thermomètre et la vraie température de l'air et de la vapeur renfermée dans l'appareil à chaque instant, devant nécessairement agir en sens contraire dans les deux marches ascendante et descendante, ces erreurs devaient disparaître en grande partie, en prenant la moyenne entre chaque paire de résultats correspondans.

Dans ces expériences l'air contenu dans la boule, et dilaté par la chaleur, et la vapeur du mercure qui s'y mêlait successivement, devaient faire élever le mercure dans la branche ouverte d'une quantité représentant l'accroissement qui en résultait dans le volume de l'air primitif. Pour faire usage de ces observations pour notre objet, il fallait soustraire de ces ascensions ou accroissemens de volume observés, les accroissemens dus à la dilatation que l'air seul aurait présentée à la température et sous la pression actuelle qui avait lieu dans l'appareil à chaque observation. Mais il fallait faire une correction pour l'allongement de la colonne même du mercure par la chaleur qui devait produire dans la branche ouverte une

petite élévation indépendante de la pression du mercure dans la boule, et une autre pour la pression successivement croissante que le mélange d'air et de vapeur contenu dans la boule souffrait à mesure que le mercure s'élevait dans la branche plus longue. Cette pression se déduisait de la hauteur même du mercure observée, audessus du niveau primitif, en ayant égard aussi à la petite dépression du mercure dans la boule, et qu'on pouvait évaluer approximativement ; il fallait seulement réduire la hauteur de la colonne de mercure qui exprimait cette pression, et qui était elle-même à peu près à la température actuelle de l'appareil, à ce qu'elle aurait été à 0° de température.

Je donne dans mon mémoire le détail de ces calculs et de ces corrections, telles qu'elles devaient avoir lieu d'après les dimensions de mon appareil, et les circonstances dans lesquelles j'ai opéré. Je ne rapporterai ici que la formule définitive par laquelle toutes les expériences ont été calculées.

Soit L le volume de l'air mélangé de vapeur à chaque température, d'après l'observation, exprimé en millimètres de la longueur du tube, savoir la somme du volume primitif de l'air exprimé dans les mêmes parties, plus l'élévation observée du mercure dans le tube, corrigée de l'allongement de la colonne de mercure par la chaleur ; l la longueur que l'air seul, à la température de l'observation et sous la pression qui en résulte par l'élévation du mercure dans l'appareil, aurait dû occuper d'après les lois de Gay-Lussac et de Mariotte ; la différence $L - l$ entre ces deux quantités sera la quantité de vapeur formée, exprimée par la longueur que son

volume occuperait dans le tube, sous la pression totale commune, si elle pouvait subsister isolément sous cette pression. Maintenant on aura cette proportion : la longueur totale L occupée par le mélange d'air et de vapeur, à la longueur $L - l$ occupée par la vapeur seule isolément sous la même pression totale, comme la pression totale, que nous désignerons par P, à la portion de pression que cette même quantité de vapeur soutient réellement, étant répandue dans le volume entier du mélange, c'est-à-dire à la tension actuelle de la vapeur du mercure, que nous supposerons être son *maximum* de tension pour la température à laquelle l'observation se rapporte. Savoir en appelant T cette tension cherchée, nous aurons $L : L - l :: P : T$, d'où $T = P . \frac{L - l}{L} = P \left(1 - \frac{l}{L} \right)$, formule dans laquelle toutes les quantités qui forment le second membre sont connues d'après ce qui précède. On serait au reste arrivé au même résultat en calculant immédiatement les pressions mêmes totale et partielles soutenues par l'air et par la vapeur dispersée dans le volume total du mélange. Cette formule est fondée sur la supposition que la vapeur du mercure soit assujettie à la loi de Mariotte ; cette loi pourrait bien n'avoir pas lieu exactement pour les températures et les pressions de la vapeur très-rapprochées de celles qui donnent lieu à sa condensation en liquide ; mais nous n'avons jusqu'ici aucune donnée pour corriger les petites erreurs qui pourraient résulter de cette circonstance.

En appliquant ces calculs aux résultats immédiats de mes expériences, tels que je les rapporte dans mon mé-

moire, j'ai trouvé les nombres suivans pour les tensions de la vapeur du mercure correspondantes aux différentes températures comprises entre 230° et 290° c., de 10 en 10 degrés; les tensions sont exprimées en millimètres de mercure, réduit à 0° de température :

Températures,

230° c.	240°	250°	260°	270°	280°	290°.

Tensions de la vapeur du mercure,

58^{mm},01	80^{mm},02	105^{mm},88	133^{mm},62	165^{mm},22	207^{mm},59	252^{mm},51.

L'observation relative à 300°, limite supérieure des températures dans mon expérience, m'a donné 309^{mm},40 pour la tension de la vapeur; mais ce résultat n'est pas tout-à-fait comparable aux autres, n'étant pas donné, comme ceux-ci, par la moyenne de deux observations, l'une en montant, l'autre en descendant.

J'ai fait aussi des observations à des températures inférieures à 230°, mais je me suis convaincu que la tension devenait trop petite à ces températures moins élevées pour qu'on pût compter sur une certaine exactitude des résultats, d'après l'influence croissante des erreurs des observations.

Ayant ainsi des déterminations expérimentales de la force de la vapeur du mercure à des températures prises dans un intervalle assez étendu, et à une élévation considérable, j'ai cherché d'abord à en exprimer la marche par quelque formule empirique qui permît de fixer au moins approximativement la tension de cette vapeur à d'autres températures que celles auxquelles les observations ont été faites, et dans tout l'intervalle compris en-

tre la température à laquelle cette tension commence à être sensible, jusqu'à celle de l'ébullition du mercure, où elle devient égale à la pression atmosphérique ordinaire.

J'ai essayé en premier lieu une forme de fonction qu'on a trouvée très-propre à représenter la marche de la tension de la vapeur aqueuse dans de grands intervalles de température, savoir $e = (1 + at)^m$. Dans cette formule, e représente la tension ou force élastique de la vapeur au *maximum*, en prenant pour unité la pression d'une atmosphère, ou de $0^m,76$ de mercure, t la température à laquelle correspond cette force, comptée du point de l'ébullition du liquide, et a est un coefficient qui, ainsi que l'exposant m, doit être déterminé par les observations. Cette formule satisfait d'ailleurs par sa forme même à la condition nécessaire que e soit égal à 1, c'est-à-dire à la pression atmosphérique pour la température de l'ébullition du liquide, puisqu'on a $e = 1$, lorsque $t = 0$, quelles que soient les valeurs de a et m.

Pour la vapeur du mercure, en déterminant a et m, dans cette formule, par les deux tensions extrêmes ci-dessus, relatives aux températures 230° et 290°, et prenant pour unité des températures une échelle entière de 100 degrés, je trouve $m = 2,875$, $a = 0,4548$, en sorte que la formule devient $e = (1 + 0,4548 . t)^{2,875}$. En calculant par cette formule les tensions de la vapeur pour les températures auxquelles se rapportent nos observations, on retrouve en effet, pour les températures 230° et 290°, les tensions mêmes observées, et pour les températures intermédiaires des résultats fort peu différens de ceux de l'observation ; en sorte que la formule

indiquée peut être considérée comme l'expression très-approchée de l'ensemble de nos observations.

Une circonstance cependant s'oppose à ce qu'on regarde cette formule comme la véritable expression de la loi des tensions de la vapeur du mercure, et qu'elle soit applicable en particulier aux tensions correspondantes à des températures notablement inférieures à celle où commencent nos observations ci-dessus. On sait en effet que le mercure émet dans l'air, même aux températures ordinaires de l'atmosphère, de la vapeur dont l'existence se manifeste par ses effets sur l'économie animale, par son action chimique sur les métaux, etc.; et d'après les expériences de M. Faraday, cette évaporation n'a sa limite qu'aux environs de la température de la glace fondante. D'après cela, quoique la tension de la vapeur du mercure soit trop petite à ces températures, et même à la température de l'eau bouillante, pour être évaluée en colonnes de mercure déterminables par l'observation, une formule exacte et conforme, au moins dans un intervalle un peu considérable, à la loi même de la nature, ne devrait indiquer une tension absolument nulle qu'aux environs de la limite dont nous avons parlé. Or c'est à quoi ne satisfait pas notre formule $e = (1 + 0,4548.\ t)^{2,875}$; car d'après cette formule, la tension de la vapeur devient nulle lorsque $t = -\frac{1}{0,4548} = -2,2$ à très-peu près, c'est-à-dire à 220° au-dessous de la température de l'ébullition du mercure, ou à 140 degrés au-dessus de la température de la glace fondante. Ainsi nos observations donnent pour l'intervalle qu'elles comprennent une marche des tensions plus rapide par rapport aux températures, que ne l'admettrait la forme de fonction dont il s'agit, si

on voulait l'assujettir à satisfaire à l'observation de Faraday; et il est facile de voir que ce défaut de la formule deviendrait encore plus grand si l'on voulait rapporter les tensions aux températures indiquées par le thermomètre à air corrigé de la dilatation du verre, au lieu que nos observations se rapportent au thermomètre à mercure ordinaire, puisque dans les températures élevées, le thermomètre à mercure devance le thermomètre à air, ou a une marche plus rapide que celui-ci.

Au reste, l'insuffisance de cette forme de fonction pour représenter la marche des tensions de la vapeur du mercure dans toute l'étendue de 360 degrés, depuis la glace fondante jusqu'à l'ébullition du mercure, ne doit pas nous étonner; car comme elle ne renferme que deux constantes arbitraires à déterminer par les observations mêmes, son usage, comme formule empirique, doit être nécessairement borné à un certain intervalle de température, et on peut regarder comme accidentel l'avantage qu'elle possède relativement à la loi des tensions de la vapeur aqueuse.

J'ai en conséquence cherché à exprimer nos résultats sur les tensions de la vapeur du mercure par une autre formule, dans laquelle on peut faire entrer autant de constantes qu'on le trouve nécessaire pour représenter avec une exactitude suffisante toutes les observations connues. C'est celle que La Place a d'abord employée avec deux termes seulement pour représenter les observations de Dalton sur les tensions de la vapeur aqueuse, dans sa *Mécanique céleste*, et que M. Biot a employée ensuite dans son *Traité de Physique* avec trois termes, qu'il a trouvés nécessaires pour exprimer plus exacte-

ment la marche de ces tensions entre 0° et 100° de température. Cette formule, en désignant par A la tension qui a lieu à la température de l'ébullition du liquide, c'est-à-dire celle équivalente à la pression atmosphérique, est de la forme $e = A . \alpha^{t + \beta t^2 + \gamma t^3 + \text{etc.}}$, ou $\log e = \log A + (t + \beta t^2 + \gamma t^3 + \text{etc.}) \log \alpha$, ou simplement $\log e = \log A + at + bt^2 + ct^3 + etc$, e étant les tensions correspondantes aux températures t comptées de l'ébullition du liquide, et a, b, c, etc., des coefficiens constans à déterminer par les observations. Je me suis borné, comme M. Biot, dans l'application de cette formule, aux trois premières puissances de t, et en déterminant les trois constantes par nos seules observations, j'ai trouvé que la formule qui en résultait pour les tensions de la vapeur du mercure pouvait être considérée comme d'accord aussi avec l'observation de M. Faraday. Voici quelques détails sur ce calcul.

Je prends encore ici une atmosphère entière de 0^m,76, ou la tension qui a lieu à la température de l'ébullition du mercure, pour unité des tensions, et une échelle entière thermométrique de 100° pour unité des températures comptées de l'ébullition; mais pour éviter les changemens de signe selon les différentes puissances de t, je prends les t positivement en descendant. La forme générale, en observant que $\log 1 = 0$, devient ainsi simplement $\log e = at + bt^2 + ct^3$. Nos sept observations entre 230° et 290° pourraient nous fournir sept équations de cette forme, qu'il faudrait à la rigueur combiner par la méthode des moindres carrés, pour avoir les valeurs les plus probables des coefficiens de la formule d'après toutes ces observations réunies; mais je me con-

tente d'appliquer à la détermination des trois constantes les deux observations extrêmes, répondantes à 230° et à 290°, et celle relative à la température intermédiaire 260°. Par la combinaison des trois équations que ces observations nous fournissent, en faisant usage des logarithmes tabulaires, je trouve $a = -0,64637$; $b = +0,075956$; $c = -0,18452$. Il en résulte en conséquence la formule :

$$\text{Log}\, e = -0,64637.\, t + 0,075956.\, t^2 - 0,18452.\, t^3.$$

En calculant d'abord par cette formule les valeurs de e, ou les tensions de la vapeur du mercure pour toutes les températures auxquelles nos observations ci-dessus se rapportent, et les réduisant en millimètres de mercure, on trouve des résultats qui ne diffèrent de ceux de l'observation que d'un ou deux millimètres; écarts qu'on peut attribuer aux irrégularités accidentelles provenant des erreurs inévitables des obervations mêmes.

On observera ensuite que notre formule, par sa nature même, ne peut donner la tension de la vapeur absolument nulle pour aucune température. Elle n'indique point non plus, d'après les signes et les valeurs de ses coefficiens, de *minimum* pour la tension; car pour la détermination de ce *minimum*, s'il avait lieu, on aurait l'équation $-0,64637 + 0,07596.\, 2t - 0,18452.\, 3\, t^2 = 0$, qui donne pour t une valeur imaginaire. Les tensions de la vapeur du mercure doivent donc diminuer de plus en plus, d'après cette formule, par l'abaissement de la température, et devenir tout-à-fait insensibles, sans jamais être mathématiquement nulles. Si par exemple on cherche, d'après la formule, quelle doit être la tension

de la vapeur du mercure à la température de la glace fondante, on trouve $e = 0^{\text{atm}},00000000011208 = 0^{\text{mm}},0000008518$, tension qu'on peut regarder comme physiquement nulle, puisqu'elle n'arrive pas même à un dix-millionième de millimètre de mercure.

L'observation de Faraday que le mercure cesse d'émettre de la vapeur aux environs de la température de la glace fondante ne peut être considérée comme contraire à ce résultat; car on peut bien concevoir que les moyens délicats que ce chimiste a employés pour constater la présence de cette vapeur, par son action sur les métaux, aient pu la lui rendre sensible jusqu'à cette température; mais qu'au-delà, la vapeur parvenue à un tel degré de ténuité ait échappé même à ce genre d'observations. D'ailleurs on peut supposer aussi que la limite trouvée par Faraday, considérée même comme absolue, doive être attribuée à quelque raison physique indépendante de la loi des tensions de la vapeur, et qui, à une basse température, empêcherait brusquement la vapeur de se former, et de prendre ainsi même la petite tension qui, d'après la loi continue des tensions, aurait pu avoir lieu encore dans la vapeur une fois formée.

Si l'on cherche encore quelle serait, d'après notre formule, la tension de la vapeur du mercure à 100° ou à la température de l'eau bouillante, on trouve $e = 0^{\text{atm}},00003889 = 0^{\text{mm}},02944$, c'est-à-dire moins de 3 centièmes de millimètre, tension qu'on peut bien considérer comme insensible dans toutes les expériences qu'on peut faire sur la force de la vapeur, ainsi que cela est généralement admis pour la vapeur du mercure à cette température.

Notre formule, quoique purement empirique, est donc propre à représenter non-seulement toutes les tensions de la vapeur du mercure observées, depuis 230° jusqu'à 360°, température de son ébullition, mais aussi toutes les observations connues sur l'existence et les effets sensibles de cette vapeur dans les températures moins élevées, jusqu'à la température de la glace fondante. J'ai cru en conséquence pouvoir m'en servir pour calculer, à l'usage des physiciens, une table des tensions de la vapeur du mercure de 10 en 10 degrés de température, depuis la température 100°, au-dessus de laquelle elle commence à présenter des fractions de millimètres de mercure un peu sensibles, jusqu'à 360°, température de son ébullition sur le thermomètre à mercure. Cette table, qu'on trouvera à la suite de cet extrait, peut être regardée comme le résultat final de l'ensemble de mes observations. Il est probable que la considération de la tension de cette vapeur pourra introduire quelque correction nécessaire dans certaines expériences faites sur d'autres points, et que l'on avait négligée jusqu'ici faute de la connaître, quoique opérant à des températures où cette tension commence à être sensible. Au reste on ne pourra sans doute compter sur les indications de cette table qu'à quelques millimètres près, quoique j'y aie marqué les centièmes de millimètre tels que les a donnés la formule calculée sur mes observations.

Dans la table les températures sont exprimées en degrés centésimaux, tandis que dans la formule ci-dessus nous avons pris pour unité des températures une échelle entière de 100°; si l'on voulait que la formule aussi se rapportât aux degrés, on lui donnerait la forme log $e =$

$-0{,}0064637 . t + 0{,}0000075956 . t^2 - 0{,}00000018452 t^3$; ces degrés, au reste, seraient toujours comptés en partant de l'ébullition du mercure 360°, positivement en descendant, c'est-à-dire tels qu'on les obtient en retranchant de 360° les degrés comptés de 0° comme dans la table. En outre la table présente dans une colonne les tensions exprimées en prenant pour unité une atmosphère entière de 760^{mm} ou $0^{m},76$, comme dans notre formule ci-dessus, et dans une autre colonne ces tensions réduites en millimètres de mercure. Si on voulait que la formule exprimât immédiatement les nombres de cette dernière colonne, il n'y aurait qu'à ajouter à son second membre le terme log 760 ; et si on voulait prendre pour unité des tensions le mètre même, au lieu du millimètre, on mettrait pour ce terme log 0,76.

Je remarquerai ici que connaissant la tension de la vapeur du mercure au maximum pour les différentes températures, on en pourra conclure aisément la densité que cette vapeur aura en prenant pour unité la densité de l'air à 0° et sous la pression de $0^{m},76$, pourvu qu'on suppose connue la densité qui appartient à la vapeur du mercure en prenant pour unité celle de l'air sous une même température et pression. Je trouve par exemple qu'en admettant que cette densité de la vapeur du mercure soit environ 7, comme cela résulterait des expériences de M. Dumas, la densité au maximum de tension, à la température 100° c., où, selon notre table, cette tension est de $0^{mm},03$, serait à peu près 0,0002, c'est-à-dire que la densité de la vapeur du mercure dans un air qui serait, comme on dit, *saturé* de cette vapeur à la température 100°, serait 0,0002 de la densité de l'air à

0° et sous la pression 0m,76 ; et puisqu'un litre ou décimètre d'air cube dans ces circonstances pèse, 1gr,3, il y aurait alors, dans un espace d'un décimètre cube 0gr,00026, ou un quart de milligramme environ de vapeur de mercure en poids. De semblables calculs appliqués à des températures inférieures à 100°, par exemple à 20°, à 15°, en partant des très-petites tensions de la vapeur du mercure que la formule y indique, pourront donner en quelque manière la mesure du danger qu'il y aura à respirer de l'air exposé à la vapeur du mercure dans des circonstances où cette vapeur pourra s'y élever à une tension plus ou moins approchante de son *maximum*.

Les différentes formes que nous avons données ci-dessus à notre formule pour les tensions de la vapeur du mercure, se rapportent toutes aux températures marquées par le thermomètre ordinaire à mercure, tel que celui que nous avons employé dans nos observations; mais on peut aussi la transformer en une autre qui se rapporte aux températures indiquées par le thermomètre à air corrigé de la dilatation du verre. Il ne s'agit pour cela que d'exprimer d'abord, d'une manière approchée, les indications du thermomètre à mercure en fonction de celles correspondantes du thermomètre à air. Cette expression peut se déduire des expériences de Dulong et Petit sur la marche comparée des deux thermomètres. Je trouve qu'en appelant t les degrés du thermomètre à mercure, et τ ceux correspondans du thermomètre à air, les uns et les autres comptés de la glace fondante, on a $t = 0{,}9885714 . \tau + 0{,}000114286 . \tau^2$; et si l'on veut compter les degrés t et τ de l'ébullition du mercure, $t = 1{,}0685714 . \tau - 0{,}0001142856 . \tau^2$, ou en

prenant pour unité, tant de t que de τ, une échelle entière de 100 degrés, $t = 1,0685714 . \tau - 0,01142856 \tau^2$. Si on substitue cette valeur de t dans la formule $\log e = - 0,64637 . t + 0,075956 . t^2 - 0,18452 . t^3$, elle devient, en supprimant les puissances de τ supérieures à la troisième, $\log e = - 0,69069 . \tau + 0,094117 . \tau^2 - 0,22700 . \tau^3$. Cette formule pourrait servir à calculer une table des tensions de la vapeur du mercure rapportées aux températures prises sur le thermomètre à air, semblable à celle que nous avons construite pour les températures indiquées par le thermomètre à mercure.

Les résultats que nous avons trouvés pour la marche des tensions de la vapeur du mercure, peuvent maintenant nous servir comme d'épreuve à quelques idées et formules théoriques qu'on a proposées sur la marche des tensions des vapeurs en général, et qu'on avait appliquées à la vapeur de l'eau et de quelques autres liquides; car si les principes de ces formules étaient aussi applicables à une substance telle que le mercure qui diffère si fort de l'eau, et des autres liquides, ils recevraient de là une confirmation satisfaisante; mais dans le cas contraire, on pourra regarder comme purement accidentelle la conformité que la marche de la tension des vapeurs des autres liquides peut avoir présentée avec ces principes.

Il est clair d'abord que les tensions de la vapeur du mercure ne s'accordent nullement avec le principe que Dalton avait autrefois avancé, savoir que la tension au *maximum* des vapeurs des différens liquides, est la même à des températures également distantes de leur tempé-

rature respective d'ébullition sous la pression atmosphérique; car en comparant la marche des tensions de la vapeur du mercure avec celle de la vapeur d'eau, la tension de la vapeur du mercure, d'après cette loi, ne devrait être, par exemple, que de 4 ou 5 millimètres à la température 260° c., ou à 100° au-dessous de la température de l'ébullition du mercure, au lieu qu'à cette température la tension de la vapeur du mercure est, selon nos expériences, d'environ 130 millimètres. Au reste, l'inexactitude de ce principe de Dalton avait déjà été remarquée même dans d'autres liquides plus volatils que l'eau, et Dalton même paraît y avoir renoncé.

M. August de Berlin, dans les *Annales de Physique et de Chimie* de Poggendorff, 1828, n° 5, et M. Roche, professeur à Toulon, dans un Mémoire présenté à l'Académie des Sciences de Paris, la même année 1828, ont proposé chacun de leur côté, pour représenter la marche des tensions de la vapeur d'eau, des formules fondées, du moins en partie, sur des idées théoriques, et qui, sous une forme en apparence différente, sont réellement identiques, ainsi que je le fais voir dans mon mémoire. Ces formules reviennent essentiellement à la forme de fonction $\log e = \frac{At}{B+t}$, e désignant la tension de la vapeur, t les degrés de température comptés de l'ébullition du liquide, et A, B étant deux constantes à déterminer par les observations. Mais MM. August et Roche ont déterminé la constante B par la considération théorique que la force de la vapeur e doit devenir nulle à la température — 266 $\frac{2}{3}$ c., qu'on regarde comme le zéro absolu de température; c'est-à-dire qu'en désignant par

Ω le nombre de degrés dont ce zéro absolu se trouve au-dessous de l'ébullition du liquide, on doit avoir $e = 0$ pour $t = -\Omega$, ce qui donne, pour déterminer B, l'équation $\log e = -A.\frac{\Omega}{B-\Omega} = -\infty$, d'où $B - \Omega = 0$, ou $B = \Omega$. Par là la formule devient $\log e = A.\frac{t}{\Omega + t}$, où il ne s'agit plus que de déterminer le coefficient A par une seule observation. La forme de fonction qui sert de base à cette formule, abstraction faite de la détermination de B, pourrait encore être considérée comme arbitraire; elle s'est trouvée cependant très-propre à représenter la marche des tensions de la vapeur aqueuse, et M. Roche a cherché à la rattacher par des raisonnemens à la nature même des forces qui doivent présider à la loi dont il s'agit. Sans chercher à discuter ces raisonnemens, je me contenterai de soumettre cette formule à l'épreuve de son application à la vapeur du mercure. Relativement à cette vapeur, en exprimant t en degrés centésimaux, comptés de l'ébullition, positivement en montant, et négativement en descendant, on a $\Omega = 360 + 266{,}67 = 626{,}67$. Si nous déterminons la constante A par notre observation relative à la température 260°, savoir à 100° au-dessous de l'ébullition du mercure, ou pour $t = -100$, en prenant une atmosphère entière pour l'unité des tensions, nous trouvons $A = 3{,}976$, et la formule devient ainsi $\log e = \frac{3{,}976 \,.\, t}{626{,}67 + t}$; les logarithmes sont toujours tabulaires. Si cette formule, ainsi déterminée par l'observation relative à une température qui tient le milieu entre nos ob-

servations extrêmes, est exacte, elle doit satisfaire à peu près à ces observations extrêmes, savoir à celles relatives à 230° et 290°. Or je trouve qu'à la première de ces températures elle donne $e = 0^{atm},091056 = 69^{mm},20$, au lieu que l'observation a donné $58^{mm},01$, et qu'à la température 290°, elle donne $e = 0^{atm},31625 = 240^{mm},35$, tandis que l'observation a donné $252^{mm},51$. On voit donc que la formule avec le coefficient déterminé par l'observation à 260°, donne les tensions aux températures inférieures à celle-là, plus grandes que celles observées, et les tensions aux températures supérieures moindres que celles observées ; savoir : elle donne aux tensions de la vapeur du mercure dans l'intervalle auquel mes observations s'étendent, une marche moins rapide, relativement aux accroissemens de température, que les observations ne l'indiquent ; et il est facile de voir que ces écarts deviendraient encore plus considérables si on rapportait les tensions aux températures indiquées par le thermomètre à air. Cette épreuve n'est donc pas favorable aux principes que M. Roche a cru pouvoir servir de base à cette formule, et il paraît probable qu'elle n'a réellement aucun avantage sur toute autre formule tendante à représenter les tensions dont il s'agit d'une manière empirique, et qui n'aurait, comme elle, qu'une seule constante à déterminer par les observations.

Je trouve aussi dans mon Mémoire que la forme de fonction par laquelle j'ai cru moi-même autrefois pouvoir représenter, d'après quelques idées théoriques, la marche des tensions de la vapeur aqueuse (*Giornale di Fisica di Pavia*, 3e bimestre de 1819), savoir $\log e = a\left\{\sqrt{t+b^2}-b\right\}$, où e et t ont la même signification

que ci-dessus, et *a* et *b* sont deux constantes à déterminer par les observations, n'est pas non plus applicable à la vapeur du mercure.

Table des forces élastiques, ou maximum *de tension de la vapeur du mercure de* 10 *en* 10 *degrés C. de température depuis* 100° *jusqu'à* 360°, *selon les observations rapportées dans le Mémoire et la formule empirique qui les représente.*

TEMPÉRATURES.	TENSIONS de la vapeur du mercure en prenant pour unité la pression atmosphérique 0m,76.	EN millimètres de mercure.
100° C.	0,00004	0,03
110	0,00009	0,07
120	0,00022	0,16
130	0,00047	0,35
140	0,00096	0,73
150	0,00188	1,43
160	0,00343	2,61
170	0,00603	4,58
180	0,01015	7,71
190	0,01638	12,45
200	0,02539	19,30
210	0,03790	28,80
220	0,05466	41,54
230	0,07633	58,01
240	0,10349	78,65
250	0,13655	103,78
260	0,17582	133,62
270	0,22145	168,30
280	0,27355	207,90
290	0,33225	252,51
300	0,39780	302,33
310	0,47073	357,75
320	0,55181	419,38
330	0,64261	488,38
340	0,74523	566,37
350	0,86286	655,77
360	1,00000	760,00

SUR *le Degré d'ébullition de deux liquides mélangés, sans aucune action l'un sur l'autre ;*

PAR M. GAY-LUSSAC.

M. Liebig, dans son intéressant mémoire imprimé dans ce volume, a fait la remarque, p. 184, que l'huile formée par la réunion de volumes égaux de chlore et de gaz oléfiant, bout seule à 82°,4, tandis que mêlée avec de l'eau, la température de celle-ci ne s'est jamais élevée à plus de 75°,6. Il a fait une observation semblable avec un chlorure de carbone qu'il a examiné dans le même mémoire ; ce chlorure n'entre en ébullition qu'à 68°,8 ; mais s'il est mêlé avec de l'eau, il bout à 57°,3.

Ces observations auraient lieu de surprendre si, en effet, on voyait le même liquide bouillir, c'est-à-dire, produire une vapeur de force élastique constante, faisant équilibre au poids de l'atmosphère, à deux températures très-différentes, et cela par l'intervention d'un autre liquide dépourvu de toute action chimique sur le premier. Mais toute surprise doit cesser en faisant appel aux principes du mélange des vapeurs avec d'autres fluides élastiques ; et bien que l'application en soit facile, j'espère trouver des lecteurs qui me pardonneront de leur en épargner la peine.

D'après ces principes, la vapeur développée par un liquide dans un fluide élastique inerte quelconque, a la même tension que si elle se développait dans le vide. Si l'espace est limité, la tension de la vapeur s'ajoute à celle du fluide élastique ; s'il est extensible, le fluide élasti-

que se dilate jusqu'à ce que sa tension affaiblie, ajoutée à celle constante de la vapeur, fasse équilibre à la pression extérieure.

Supposons d'abord un liquide volatil, d'une certaine profondeur, soumis à l'ébullition. Deux thermomètres plongés dans le liquide, l'un près du fond et l'autre près de sa surface, indiqueront deux températures différentes, correspondantes aux pressions dans ces endroits ; la vapeur formée au fond du vase, moins pressée à mesure qu'elle s'élève, se dilate et se refroidit jusqu'au moment où, arrivée à la surface du liquide, sa force élastique est égale à la pression de l'atmosphère. La température de la vapeur émergente, ou, ce qui revient au même, de la dernière couche liquide, est donc exactement celle d'ébullition sous une pression atmosphérique donnée.

Soient, maintenant, deux liquides volatils superposés, dont l'inférieur entre en ébullition plus tôt que le supérieur, mais qui soient tous deux à la même température. La vapeur du premier liquide arrivée dans le dernier présentera à sa vapeur un espace dans lequel elle pourra se développer, et il s'en formera en quantité telle que sa force élastique, qui est supposée constante, réunie à celle de l'autre vapeur, qui varie par la dilatation, fasse équilibre à la pression de l'air. Une conséquence de cette nouvelle formation de vapeur dans le liquide supérieur sera un abaissement de température de ce liquide, et par suite de la vapeur même provenant du liquide inférieur ; et cet abaissement sera d'autant plus grand, qu'il y aura, toutes choses égales d'ailleurs, moins de différence dans la volatilité des deux liquides superposés. Ainsi deux thermomètres plongeant, l'un dans le liquide inférieur,

l'autre dans le liquide supérieur, indiqueront nécessairement des températures différentes, pourvu toutefois que les deux liquides continuent à rester superposés sans se mélanger.

Mais puisque la vapeur du liquide inférieur, après être parvenue dans le liquide supérieur, se dilate et se refroidit par suite de la production de nouvelle vapeur que cause sa présence, on conçoit sans peine que les deux vapeurs pourront se former simultanément à la surface commune des deux liquides, dès que leur température sera telle que les tensions réunies des vapeurs soient égales à la pression de l'atmosphère, et long-temps avant que le liquide inférieur ait atteint son degré propre d'ébullition. Cette température sera la plus basse que puisse prendre le mélange des deux liquides pour que l'ébullition ait lieu ; mais puisqu'elle suppose une simultanéité dans la production des deux vapeurs, à la surface commune des liquides, et que cette condition ne sera pas toujours remplie au moment où le mélange parviendra à ce minimum de température, l'ébullition pourra n'avoir lieu que plus tard.

Ainsi, le degré d'ébullition d'un mélange de deux liquides volatils, sans action chimique entre eux, pourra varier, mais il sera en général compris entre deux limites ; le degré d'ébullition du liquide le plus volatil, et la température à laquelle la somme des forces élastiques des vapeurs isolées de chaque liquide serait égale à la pression de l'atmosphère.

On trouverait cette dernière limite par le calcul si l'on avait pour chaque liquide l'expression de la force élastique de sa vapeur en fonction de la température ; mais

on peut aussi y parvenir graphiquement en construisant, d'après quelques observations, une courbe ayant pour abscisses les températures, et pour ordonnées la somme des forces élastiques des vapeurs correspondantes à chaque température.

En faisant l'application de ces principes aux observations de M. Liebig, mais en partant, faute de données précises, de la supposition, suffisamment exacte pour l'application que nous voulons en faire, qu'à égale distance du point d'ébullition de divers liquides, leurs vapeurs ont la même force élastique, on trouve que d'après la première observation le point d'ébullition de l'huile mêlée avec l'eau est compris entre les deux limites que nous avons établies; mais que, d'après la seconde, le point d'ébullition du chlorure de carbone est en dessous de la limite inférieure, et que, par conséquent, cette observation ne peut être exacte. Il faudrait supposer, pour l'expliquer, qu'il s'est produit pendant l'ébullition un troisième fluide élastique dont la tension se serait ajoutée à celle des deux vapeurs, et aurait ainsi avancé le point d'ébullition; mais rien dans le mémoire de M. Liebig ne semble autoriser cette supposition.

Sur *le Précipité pourpre de Cassius*;

Par M. Gay-Lussac.

M. Mercadieu, en traitant par l'acide nitrique un alliage de 1 gramme d'argent avec deux milligrammes d'or et 50 d'étain, a obtenu 65 milligr. de pourpre de Cas-

sius, et de là il a conclu que, dans ce composé, l'or est à l'état métallique (*Annales de Physique*, vol. XXXIV, p. 147). Mais cette conclusion n'est point exacte, car 50 d'étain donnent 63,6 de peroxide, qui, réunis à 2 d'or, surpassent de 0,6 le poids du pourpre obtenu, et la perte, qui est égale à deux fois et demie le poids de l'oxigène que l'or aurait pris, est évidemment beaucoup trop grande pour que l'expérience de M. Mercadieu inspire quelque confiance. Son opinion n'est donc pas plus démontrée que tant d'autres émises par divers chimistes.

Ayant eu occasion de remarquer assez fréquemment au bureau de garantie de Paris, en faisant les essais d'argent par la voie humide, que la dissolution de l'alliage par l'acide nitrique, laissait du pourpre de Cassius, j'ai imité, ainsi que l'avait fait M. Mercadieu, mais beaucoup plus en grand, les circonstances qui avaient donné lieu à la production du pourpre. J'ai pris 1500 milligrammes d'argent, 200 d'or et 350,5 d'étain, et, après avoir fondu du borax dans un creuset, j'y ai projeté les trois métaux pour prévenir l'oxidation de l'étain. L'alliage, traité par l'acide nitrique, a laissé une poudre d'une belle couleur poupre foncé, dont le poids, après une dessication à 100°, était de 701 milligrammes. Mais après une forte calcination dans un tube de verre, pendant laquelle il ne s'est dégagé que de l'eau et des traces de vapeurs nitreuses, le poids du pourpre s'est réduit à 648 milligrammes.

En admettant que l'étain est à l'état de peroxide et l'or à l'état métallique; et que le pourpre desséché à 100° contient une quantité d'eau dont l'oxigène serait égal à la moitié de celui de l'étain, on aurait 699,4 pour le

poids du pourpre hydraté, et 645,8 pour celui du pourpre anhydre. Or ces nombres étant peu différens de ceux fournis par l'expérience, la composition présumée du pourpre doit être adoptée.

J'ai fait par le même procédé des pourpres à proportions extrêmement variables, et tous ces pourpres m'ont toujours paru homogènes. Ils sont plus agrégés que le pourpre préparé par le procédé de Cassius, et d'autant plus que l'on fait entrer moins d'argent dans l'alliage. J'en ai fait faire l'essai pour la coloration du verre, et ils ont donné des résultats satisfaisans.

Il ne répugne point d'admettre que ces divers pourpres sont de véritables combinaisons, ou que, au moins, il y *adhérence intime*, *sans diffusion*, entre l'or et le peroxide d'étain, comme dans beaucoup d'autres précipités. Aucun d'eux n'est soluble dans l'ammoniaque; mais j'attribue cette particularité à leur agrégation, qui est bien plus grande que dans le pourpre ordinaire, ou plutôt à un état isomérique.

Recherches *sur la composition du Minium;*

Par M. J. Dumas.

Le minium est un produit d'un intérêt si grand pour diverses industries, que l'on a quelque sujet de s'étonner du petit nombre d'essais auxquels sa composition chimique a été soumise, et du vague qui règne encore sur sa nature. Cependant le minium est employé dans la fabrication du cristal et dans celle des poteries en quantités fort consi-

dérables, et sa préparation, réservée autrefois à l'Angleterre, occupe aujourd'hui en France un certain nombre de fabriques qui fournissent des produits d'une qualité parfaite quand elles prennent les soins convenables dans le choix du plomb dont elles font usage.

J'examinerai ailleurs, l'influence que la composition du plomb exerce sur la nature des produits; j'ai dû chercher à fixer mes idées sur la composition du minium lui-même, qui ne me semblait pas suffisamment connue. Les faits que je vais exposer pourront éclairer les fabricans de minium sur la marche qu'ils ont à suivre pour obtenir une oxidation parfaite, et leur feront connaître la limite qu'il leur est impossible de dépasser. Ces faits seront mis à profit sans doute dans les fabriques où le minium est employé comme substance oxidante, en montrant quelle est la quantité d'oxigène utile que l'on peut en retirer lorsqu'il se convertit en protoxide.

Je vais rappeler en peu de mots les principes fort simples sur lesquels repose la fabrication du minium. On grille du plomb pour le convertir en massicot très-divisé, et pour cela on évite de porter la température jusqu'au point de fusion du massicot. On délaie la masse oxidée et broyée dans un courant d'eau qui emporte l'oxide et va le déposer dans des caisses. Les parties métalliques plus pesantes se déposent les premières et donnent un produit connu sous le nom de *son*, qu'il est nécessaire de griller de nouveau. Les caisses de la laverie reçoivent des dépôts de massicot d'autant plus ténu qu'elles sont plus éloignées du moulin. On recueille ces produits séparément, et on en prépare des miniums d'autant plus beaux qu'ils sont plus ténus. Leur finesse exerce une

influence grande et bien connue sur leur conversion en minium qui en est singulièrement facilitée.

Pour convertir ces massicots en minium, on en remplit des cuvettes de tôle qui sont placées pendant la nuit dans le four à réverbère qui a servi à la préparation du massicot lui-même, afin de mettre sa chaleur à profit. A l'aide de la chaleur et du contact de l'air, le massicot se convertit en minium, en absorbant l'oxigène.

On pourrait se demander pourquoi, au lieu de griller le plomb métallique, on ne met pas à profit pour la fabrication du minium, les litharges si abondantes qui proviennent de la coupellation des plombs argentifères. Ces litharges sont dans beaucoup de cas ramenées elles-mêmes à l'état de plomb et versées sous cette forme dans le commerce. On gagnerait donc, en les employant, les frais qu'occasionnent cette réduction, et ensuite ceux que cause le grillage du plomb lui-même.

Mais, outre que ces litharges, presque toujours cuivreuses, fourniraient des miniums d'un mauvais emploi, on va voir que la fusion qu'elles ont éprouvée rendrait la suroxidation très-difficile et fort lente. Elle l'est déjà tellement, avec un massicot bien préparé et d'une ténuité parfaite, qu'il faudrait sans doute une grande dépense de force pour ramener la litharge à ce degré de finesse qui est indispensable pour que leur conversion en minium pût s'exécuter dans l'espace de temps qu'on emploie ordinairement. C'est sans doute à cette circonstance, qu'il faut attribuer l'emploi consacré par la pratique, d'un massicot préparé exprès à la température la plus basse possible.

Le protoxide de plomb chauffé au contact de l'air, à

une température peu élevée, change donc de couleur, devient rouge, et se convertit en minium ; mais les produits ainsi obtenus varient beaucoup, et les chimistes ne sont pas tous d'accord sur leur nature. On a signalé des faits qui tendent à faire admettre l'existence de plusieurs espèces de minium, et la composition de ce corps a été le sujet d'une controverse qui laisse encore la question en litige.

La bienveillance éclairée de M. Roard m'ayant permis de préparer dans ses fours, sur une échelle suffisante, une belle série de miniums obtenus par des grillages de plus en plus prolongés, j'ai saisi cette occasion pour examiner les différences que cette circonstance introduit dans leur composition, et pour faire quelques nouvelles recherches sur la composition réelle de ce produit.

J'ai cherché d'abord quelle était la quantité d'oxigène absorbée par le massicot pendant les deux ou trois grillages qu'on lui fait subir pour le transformer en minium du commerce de la plus belle nuance. Pour cela, j'ai ramené les échantillons dont je faisais l'analyse à l'état de protoxide par la calcination, et j'ai mesuré le volume du gaz dégagé. Je plaçais le minium dans un tube de verre bouché à l'une de ses extrémités, et je recueillais l'oxigène dans l'appareil décrit par MM. Gay-Lussac et Liebig dans leur mémoire sur le fulminate d'argent.

5 gr. de minium obtenus en grillant à la manière ordinaire du massicot dans un four à réverbère, pendant 24 heures, ont fourni ainsi 44 centimètres cubes d'oxigène humide, à la température de 14°, et sous une pression de 0,756 ; ce qui correspond en poids à 0,0586, ou à 1,17 pour 100 de matière employée.

Le même minium grillé une seconde fois pendant le même espace de temps a fourni 1,22 pour 100 d'oxigène.

Après une troisième réverbération, il a donné 1,36 pour 100.

La couleur de ces miniums était aussi belle que celle des échantillons obtenus par un grillage prolongé pendant un temps beaucoup plus long, et leur composition se rapproche singulièrement de celle des cristaux rouge orange trouvés, par M. Houton Labillardière, dans un four à minium, car ce produit, pour se transformer en protoxide, aurait aussi abandonné 1,30 pour 100 d'oxigène. Ces circonstances auraient pu me porter à chercher si le minium ne constituait pas dans cet état un oxide particulier formé de 3 atomes de protoxide unis à un atome de peroxide; mais l'examen microscopique de ces substances a suffi pour me convaincre qu'il n'en était pas ainsi, car à l'aide d'une forte loupe il m'a été facile d'y distinguer une quantité considérable de massicot reconnaissable à sa couleur jaune, et simplement mêlé avec le minium.

En soumettant ce minium à un quatrième grillage, il a absorbé encore de l'oxigène, mais en petite quantité et sans changer notablement de teinte.

100 parties ont fourni alors par la calcination 1,50 de ce gaz.

Après cinq jours de grillage, il en a fourni 1,55 pour 100.

Enfin, après avoir séjourné pendant 8 jours dans le four à réverbère, et avoir subi par conséquent 8 feux, il n'abandonnait encore en passant à l'état de protoxide que 1,75 d'oxigène pour 100 de matière employée; le

résidu de la calcination m'a donné 98 de protoxide de plomb pur.

L'extrême lenteur avec laquelle le massicot absorbe l'oxigène, même lorsqu'il est placé dans les circonstances les plus favorables à cette réaction, paraît dépendre en partie des propriétés physiques de cette substance, car lorsqu'on grille de la même manière de la céruse, la marche de l'opération devient bien plus rapide. La plus belle mine orange, préparée de la sorte, s'obtient par trois grillages seulement, et elle donne par la calcination jusqu'à 2,23 d'oxigène pour 100.

D'après les expériences dont il vient d'être question, on voit que dans les divers échantillons de minium soumis à l'analyse, la quantité totale de l'oxigène unie au plomb varie de la manière suivante :

		Oxigène total.
100 p. de minium,	1 feu	8,26
»	2 feux	8,30
»	3	8,43
»	4	8,56
»	5	8,61
»	8	8,79
100 p. de mine orange,		9,24

		Oxigène qui se dégage par la conversion en protoxide.
100 p. de minium,	1 feu	1,17
»	2 feux	1,22
»	3	1,36
»	4	1,50
»	5	1,55
»	8	1,75
100 p. de mine orange,		2,23

Dans tous ces produits, le massicot, comme on le voit, est loin d'avoir absorbé une demi-proportion d'oxigène et de s'être transformé complètement en un sesqui-oxide de plomb, car du minium ayant cette composition devrait abandonner par la calcination 3,33 pour 100 d'oxigène. Mais rien n'annonçait que par des grillages suffisamment répétés, il ne serait pas possible d'opérer en entier cette transformation, et dans la vue d'y arriver plus promptement, je plaçai de la mine orange bien pure dans un tube, et je la disposai de manière que la température étant convenablement élevée, la masse fut continuellement traversée par un courant de gaz oxigène. Lorsque l'expérience eut marché pendant quelques heures, je la suspendis pour faire l'analyse du minium ainsi grillé.

5 grammes de cette substance me donnèrent par la calcination 91 centimètres cubes de gaz oxigène, à la température de 15° et à la pression de 0,755; ce qui correspond en poids à 0,12031, ou à 2,40 pour 100.

Je continuai alors à faire passer de l'oxigène dans l'appareil chauffé à environ 300°, et après le même espace de temps que dans la première expérience, je fis de nouveau l'examen du produit; mais, à ma grande surprise, je trouvai que l'absorption de l'oxigène n'avait pas continué, et que la composition du minium était restée la même que dans l'expérience précédente.

Au premier abord, j'étais porté à croire que ce résultat pouvait dépendre de l'existence de quelque substance étrangère dans la mine orange que j'avais employée. Pour m'en assurer, j'en réduisis 5 grammes à l'état de massicot, puis je fis dissoudre le tout dans de l'acide

nitrique, je fis évaporer à sec, et je repris par l'eau; il ne resta que des traces presque impondérables de silice ou de sulfate de plomb, et à l'aide du nitrate d'argent, je m'assurai que la dissolution ne contenait pas de chlorure.

2 grammes du même minium traités immédiatement par l'acide nitrique ne donnèrent pas d'acide carbonique, et en versant de l'acide sulfurique dans la dissolution du nitrate de plomb ainsi formé, il s'en sépara 1gr,765 de sulfate, quantité qui correspond à 1gr,298 de protoxide de plomb. Le résidu insoluble était de l'oxide puce. La liqueur ne donna pas de précipité avec l'hydrosulfate d'ammoniaque. Ce minium ne contenait donc que du plomb uni à l'oxigène, et cela dans le rapport d'environ 64,9 de protoxide pour 35,1 de peroxide, ou de deux atomes du premier pour un du dernier.

Dans une autre expérience, je renfermai une certaine quantité de mine orange semblable à la précédente dans un ballon rempli d'oxigène et en communication avec la cloche d'un petit manomètre; je plaçai le ballon sur un bain de sable, et je le chauffai au point de faire prendre à la mine orange une teinte extrêmement obscure. Pendant sept jours, la température du ballon fut maintenue à peu près au même degré, et une partie du minium ainsi grillé fut ensuite soumise à l'analyse.

2 grammes donnèrent 35,5 centimètres cubes d'oxigène à 16° et à 0,7545, ce qui correspond, toutes corrections faites, pour la température, la pression et l'humidité, à 32,64 centim. cub. et à 0gr,4675, ou bien à 2,337 pour 100 de matière.

Cette mine orange n'avait donc absorbé pendant

cette longue expérience que 0,10 pour 100 d'oxigène, et avait acquis ainsi la même composition que la mine orange exposée pendant quelques heures à l'action d'un courant d'oxigène.

Le ballon renfermant le minium ainsi grillé fut ensuite rempli d'une nouvelle quantité d'oxigène, et chauffé comme auparavant pendant un jour entier. 2 grammes du minium provenant de cette seconde opération donnèrent par calcination 35,5 centim. cub. de gaz à 14° et 0,765, quantité correspondante à 0gr,04717, ou 2,35 d'oxigène pour 100 de matière employée.

D'après ce résultat, il me paraissait probable que ce produit était réellement un composé bien défini, et il m'a paru intéressant de le comparer à du minium pur obtenu par d'autres procédés.

Pour cela j'eus d'abord recours à la méthode que j'ai indiquée dans mon *Traité de Chimie*, et qui consiste à dissoudre dans de l'acétate neutre de plomb tout le massicot qui peut se trouver mêlé au minium. De la mine orange, semblable à celle qui m'avait servi pour les expériences précédentes, a été traitée de la sorte au point de ne plus transformer en sous-sel, l'acétate neutre dans laquelle on le mettait en digestion, puis convenablement lavée et séchée. 4 grammes du minium ainsi purifié ont été ensuite calcinés comme dans les expériences précédentes, et ont abandonné 69,3 centimètres cubes d'oxigène (à la température de 15° et à la pression de 1,762), ce qui correspond encore en poids à 2,31 pour 100.

La composition de ce minium est par conséquent la même que celle du produit obtenu par l'action directe du gaz oxigène sur la mine orange.

Une nouvelle quantité de mine orange fut ensuite mise en digestion dans une dissolution concentrée de potasse caustique qui possède, comme on le sait, la propriété de dissoudre le protoxide de plomb, et devait par conséquent séparer du minium tout le massicot qui pouvait s'y trouver mêlé.

3 grammes de minium ainsi purifié ont donné par la calcination 53,5 cent. cub. de gaz oxigène à 19° centigrade, et la pression de 755. Toutes corrections faites pour la température, la pression et l'humidité, ce volume correspond en poids à 0,06947 gramm. Ce minium ne contenait donc, comme les précédens, que 2,316 d'oxigène pour 100 en plus de ce qui était retenu par le protoxide de plomb, et après avoir été soumis de nouveau à l'action de la potasse caustique, il donna encore par l'analyse les mêmes résultats.

D'après ces expériences, il me paraît évident que les produits obtenus soit par l'action directe de l'oxigène sur le massicot, soit par la purification de la mine orange à l'aide de l'acétate neutre de plomb, soit enfin par l'action prolongée d'une dissolution de potasse sur la même substance, constituent un composé particulier et bien constant de plomb et d'oxigène dans des proportions différentes de celles qu'on avait signalées jusqu'ici. Ces proportions sont sensiblement les mêmes que celles résultantes de l'union de 3 atomes de plomb avec 4 atomes d'oxigène. En effet, du minium ayant cette composition renfermerait 9,34 pour cent d'oxigène, et en abandonnerait 2,34 pour se transformer en protoxide; or c'est à très-peu de chose près le résultat que j'ai obtenu dans toutes mes expériences.

Les proportions atomiques dans lesquelles le plomb et l'oxigène se rencontrent dans ce minium n'offrent pas la simplicité que l'on remarque dans la composition des oxides binaires. Elles sont les mêmes que celles des élémens connus des deutoxides de fer et de manganèse, et elles me paraissent indiquer clairement que ce corps est un oxide salin résultant de l'union de deux atomes de protoxide de plomb avec un atome de peroxide.

Ce minium paraît donc être un plombate de plomb dans lequel la base renferme la même quantité d'oxigène que l'acide, sa formule étant $2\,Pb.O + Pb.O^2$.

En admettant que les cristaux trouvés par M. Houton Labillardière ne soient pas de la litharge simplement mêlée à du minium, mais bien un composé homogène, et en adoptant les résultats de l'analyse d'un minium publiée par M. Berzélius, il y aurait donc trois oxides salins formés par le protoxide et le peroxide de plomb, savoir :

$$3\,Pb.O + Pb.O^2$$
$$2\,Pb.O + Pb.O^2$$
$$Pb.O + Pb.O^2$$

Il ne me paraît pas impossible que ces trois combinaisons puissent réellement se produire ; mais nous ne connaissons aucun moyen de nous procurer la première, et je dois avouer que si l'examen de la dernière n'avait pas été fait par M. Berzélius, je serais porté à douter de son existence, et à croire que les miniums renfermant plus de 4 atomes d'oxigène pour 3 atomes de plomb ne sont que des miniums semblables à celui que j'ai étudié, mêlés avec de l'oxide puce.

En effet, le seul moyen que je connaisse pour obtenir un minium plus riche en oxigène, consiste à traiter du minium ordinaire par de l'acide acétique très-affaibli, procédé à l'aide duquel M. Berzélius a préparé le produit qui lui a fourni 2,9 d'oxigène pour 100 de massicot. Or, quelles que soient les précautions que j'ai prises en faisant l'expérience, j'ai toujours vu de l'oxide puce se former en plus ou moins grande quantité, même avant que toute la masse fût suffisamment purgée de massicot pour donner par calcination 2,33 d'oxigène pour 100. En prolongeant long-temps la digestion, j'ai trouvé le minium décomposé en entier, même par de l'eau à peine acidulée par l'acide acétique.

Dans la description succincte que M. Berzélius a donnée de l'expérience qui lui a servi pour établir que le minium réel contenait 10 pour 100 d'oxigène, il ne fait pas mention du moyen qu'il a pu employer pour empêcher cette réaction d'avoir lieu, et il serait possible qu'elle lui eût échappé. Mais je n'ose émettre une opinion à cet égard, et si je m'y arrête ici, c'est plutôt pour appeler l'attention de ce savant sur la difficulté que j'ai rencontrée, que pour mettre en doute la vérité de ses conclusions.

Quoi qu'il en soit, il me paraît probable que tous les miniums du commerce sont essentiellement formés par l'oxide salin $2\,Pb.O + Pb.O^2$, et en l'admettant, les divers échantillons dont il a été question au commencement de cette note auraient la composition suivante :

		Minium réel.	Protoxide mêlé.
Minium,	1 feu	50	50
	2 feux	52,1	47,9
	3	58,1	41,9
	4	64,1	35,9
	5	66,2	33,8
	8	74,8	25,2
Mine orange,	3 feux	95,3	4,7

D'où il faudrait conclure que dans l'état actuel de l'art, la fabrication du minium laisse encore beaucoup à désirer, tandis que celle de la mine orange approche assez près du résultat théorique, pour qu'on puisse à peine espérer une perfection plus grande.

Pour titrer les miniums, on peut se servir du traitement par l'acide nitrique et doser l'oxide puce qui reste, ou bien doser le protoxide dissous au moyen de la burette et d'une liqueur contenant des quantités déterminées d'acide sulfurique. Le tableau suivant exprime la composition des divers miniums sous ce point de vue :

		Oxide puce.	Protoxide.
Minium,	1 feu	17,4	82,6
	2 feux	18,2	81,8
	3	20,3	79,7
	4	22,4	77,6
	5	23,1	76,9
	8	26,0	74,0
Mine orange,	3 feux	33,2	66,8
Minium pur,		34,9	65,1

Les opinions si diverses, émises sur la nature et la composition du minium par des chimistes trop exacts

pour qu'une analyse de cette espèce pût échouer entre leurs mains, m'ont fait un devoir d'examiner à fond cette question. Je dois le répéter en terminant ce mémoire, bien que je ne puisse conserver aucun doute sur la nature des produits que j'ai purifiés par des méthodes si variées et conduisant toutes au même résultat, je suis pourtant bien loin de penser que le minium de M. Berzélius ne puisse prendre naissance dans quelques conditions particulières que je n'aurais pas su réaliser.

Quoi qu'il en soit, les conséquences que la pratique pourra tirer des recherches que je viens de faire connaître sont heureusement tout-à-fait indépendantes de la question théorique, de telle sorte que l'opinion qu'on adopterait plus tard sur la nature réelle du minium pur ne pourra rien changer aux résultats que j'ai observés relativement à l'influence des divers feux sur le minium de fabrication courante.

Recherches *sur l'Endosmose et sur la cause physique de ce phénomène;*

Par M. Dutrochet,

Membre de l'Institut.

Plusieurs physiciens ont cherché à déterminer la cause physique de l'endosmose; mais il est à remarquer que tous ceux qui se sont occupés de ce problème en ont cherché la solution par la voie rationnelle et non par la voie expérimentale. Cette dernière manière de procéder

est cependant la seule qui puisse conduire à des résultats certains, car une explication rationnelle qui satisfait en apparence à toutes les conditions d'un phénomène, peut cependant être fautive. Or je ferai voir tout à l'heure que les explications données jusqu'à ce jour de la cause physique de l'endosmose sont loin de satisfaire à toutes les conditions de ce phénomène : elles sont donc fautives même comme explications rationnelles. Persuadé que l'expérience pouvait seule jeter du jour sur ce problème, j'ai fait, pour l'éclaircir, quelques recherches que je vais exposer après avoir préalablement retracé très-sommairement les résultats de mes recherches antérieures sur le phénomène de l'endosmose.

Toutes les fois que deux liquides miscibles, dont l'ascension capillaire est différente, sont séparés par une cloison mince à pores capillaires, il s'établit au travers des conduits capillaires de cette cloison, deux courans dirigés en sens inverse et inégaux en intensité; les deux liquides sont portés l'un vers l'autre avec inégalité; celui qui reçoit plus qu'il ne perd, accroît graduellement son propre volume d'une quantité égale à l'excès de ce qu'il reçoit sur ce qu'il perd. C'est toujours le liquide le plus ascendant dans les tubes capillaires qui opère le *courant fort* ou le courant d'*endosmose*; le liquide opposé, qui est moins ascendant dans les tubes capillaires, opère le *courant faible* ou le courant d'*exosmose*. Ainsi c'est toujours le liquide le moins ascendant qui accroît graduellement son volume aux dépens du liquide opposé.

Les noms d'*endosmose* donné au *courant fort* et d'*exosmose* donné au *courant faible* sont très-mauvais, je dois en convenir; le premier exprime l'idée d'une

entrée et le second celui d'une *sortie*. Or le phénomène envisagé sous son véritable point de vue, consiste dans une double perméation des liquides, abstraction faite de toute idée d'*entrée* et de *sortie*. Il y a plus, le courant d'endosmose qui, étymologiquement parlant, exprime un *courant entrant*, peut être cependant un *courant sortant* expérimentalement parlant; c'est ce qui arrive, par exemple, lorsqu'un organe creux membraneux contient de l'eau et se trouve en contact extérieurement avec un liquide plus dense que l'eau, ou moins ascendant que ce dernier liquide dans les tubes capillaires. On a alors un courant d'endosmose qui sort de la vessie et un courant d'exosmose qui y entre. Les faits se trouvent ainsi en contradiction avec les mots. Je n'aurais point hésité à changer ces derniers, si leur adoption déjà générale n'avait rendu cette mutation très-difficile et sujette à de grands inconvéniens. J'ai donc pris le parti de conserver ces expressions d'*endosmose* et d'*exosmose*, en prévenant les physiciens qu'ils ne doivent avoir aucun égard à leur acception étymologique, et qu'on peut les considérer comme des mots formés au hasard, le premier pour exprimer le *courant fort* et le second pour désigner le *courant faible*, quelle que soit la direction d'*entrée* ou de *sortie* de ces deux courans. Le courant d'endosmose et le courant d'exosmose étant antagonistes et inégaux, se compensent mutuellement par leurs parties égales, en sorte que bien qu'il existe de chaque côté de la cloison séparatrice des phénomènes de mixtion des deux liquides hétérogènes, il n'existe cependant que d'un seul côté un effet dynamique résultant de l'augmentation du volume du liquide situé de ce côté. Cet

excès du courant d'endosmose sur le courant d'exosmose, excès qui seul produit ici un effet dynamique, conserve à lui seul, par cette raison, le nom d'*endosmose*, donné d'abord au courant tout entier dont cet excès n'est qu'une fraction. Ainsi considérée dans son résultat final, l'endosmose seule attire l'attention des physiciens ; l'exosmose, qui ne se manifeste que par des effets de mixtion peu sensibles, est négligée, et son nom est même souvent supprimé complètement.

J'ai fait voir, dans mes ouvrages antérieurs, comment l'endosmose en augmentant graduellement le volume d'un liquide dense contenu dans une cavité membraneuse surmontée d'un tube, fait monter ce liquide dans le tube jusqu'à une grande hauteur. J'ai prouvé par l'expérience, que la force et la vitesse avec laquelle s'opère ce mouvement ascensionnel, suivent la même loi, et sont proportionnelles aux quantités qui expriment, dans deux expériences comparées, les excès de la densité des deux liquides denses contenus dans l'endosmomètre, sur la densité de l'eau qui, dans ces deux expériences, est extérieure à l'instrument. Ce résultat, comme on peut bien le penser, n'est exact que par rapport aux diverses densités d'une même sorte de liquide plus dense que l'eau, comparées entre elles. Les liquides de nature différente ont, par rapport à l'endosmose, des propriétés qui ne sont nullement en rapport avec leurs densités respectives. Ainsi j'ai expérimenté que l'eau sucrée et l'eau gommée, de même densité, étant mises successivement dans le même endosmomètre qui est plongé dans l'eau pure, la première produit l'endosmose avec une vitesse 17 et la seconde avec une vitesse 8. J'ai vu de même

qu'une solution d'hydrochlorate de soude et une solution de sulfate de soude de la même densité étant mises successivement dans le même endosmomètre environné d'eau pure, la vitesse de l'endosmose produite par la solution du sulfate de soude est très-exactement double de la vitesse de l'endosmose produite par la solution d'hydrochlorate de soude. Ce résultat est constant, et je me suis assuré que si précédemment j'avais obtenu un résultat différent, c'était par un défaut de l'expérience.

J'ai prouvé que les acides sulfurique et hydrosulfurique ne produisent point d'endosmose et enlèvent même la propriété de la produire à tous les liquides auxquels on les associe. J'ai fait voir que tous les autres acides, les alcalis et les sels solubles, produisent l'endosmose, mais qu'elle est de courte durée, et que les liquides organiques qui ne sont d'une manière très-sensible ni acides, ni alcalins, ni salés, produisent seuls une endosmose durable, laquelle ne s'arrête que lorsque ces liquides ont changé de nature par la putréfaction qui les charge d'hydrogène sulfuré. J'ai fait voir que lorsqu'un endosmomètre est fermé avec une lame d'argile cuite en remplacement d'une membrane animale, l'endosmose que produit une solution saline, endosmose qui se serait arrêtée au bout de peu d'heures avec la membrane animale, continue d'avoir lieu indéfiniment avec la lame d'argile, laquelle cependant suspend l'endosmose comme le fait la membrane animale lorsque, comme cette dernière, elle se trouve en contact avec un liquide hydrosulfuré. J'ai cru pouvoir conclure de ces expériences qu'il y a certains liquides *inactifs* pour l'endosmose ou qui l'abolissent *directement*; d'autres liquides qui sont *actifs*

pour l'endosmose et qui l'abolissent *indirectement*, lorsque leur action chimique a produit une certaine altération dans la cloison membraneuse de l'endosmomètre ; enfin d'autres liquides qui sont toujours *actifs* pour l'endosmose tant qu'ils ne perdent pas cette propriété en s'altérant par la décomposition. Ces idées ont besoin de recevoir quelques modifications. La propriété d'abolir l'endosmose, propriété que possède si éminemment l'acide sulfurique et l'hydrogène sulfuré, doit être considérée comme appartenant de même, mais à un degré moindre, à tous les réactifs chimiques, et cela en tant seulement qu'ils sont susceptibles d'entrer en combinaison avec la cloison perméable de l'endosmomètre. Ainsi tous les acides, les alcalis, les sels solubles, l'alcool, etc., pouvant se combiner avec les élémens des membranes organiques, abolissent l'endosmose après l'avoir opérée pendant que leur combinaison avec les élémens de la membrane n'était pas encore complètement opérée ; ce n'est qu'au moment où cette combinaison est complète que l'endosmose cesse. Si l'acide sulfurique et l'hydrogène sulfuré abolissent si rapidement l'endosmose, c'est que leur combinaison avec les élémens des membranes organiques est extrêmement rapide. Les liquides organiques qui sont dépourvus de toute action chimique sur les élémens de la membrane de l'endosmomètre, ne doivent point, par conséquent, tendre à abolir l'endosmose, tant que leur altération ne leur donne point, sur cette membrane, une action chimique qu'ils acquièrent ordinairement par la décomposition qui les charge souvent d'hydrogène sulfuré. Ce dernier agent chimique se combine avec l'alumine dans les

plaques d'argile cuite dont on peut fermer un endosmomètre; l'hydrochlorate de soude et d'autres sels neutres ne se combinent point avec cette terre. De là vient que dans les endosmomètres formés avec de l'argile cuite, l'endosmose est abolie par l'hydrogène sulfuré et continue sans éprouver d'abolition avec diverses solutions salines. D'après ces considérations, qui ramènent tous les faits à une loi générale, j'abandonne la distinction que j'ai faite des liquides *actifs* et des liquides *inactifs* par rapport à l'endosmose. J'abandonne également la distinction que j'ai faite des solides *actifs* et des solides *inactifs*, tout en conservant le fait, que j'ai établi, de l'inégalité de l'aptitude des différentes substances solides poreuses pour opérer l'endosmose.

Mes expériences précédentes tendent à établir que la chaux carbonatée réduite en lames minces et employée à fermer un endosmomètre est totalement privée d'aptitude à produire l'endosmose; mes expériences ultérieures ont un peu modifié ce résultat. Après avoir vainement employé pour obtenir de l'endosmose des lames faites avec de la chaux carbonatée plus ou moins grossière, j'avais fini par employer, sans plus de succès, une lame de marbre blanc de deux millimètres d'épaisseur. Sans pousser alors mes expériences plus loin, je conclus que que la chaux carbonatée poreuse était totalement impropre à l'endosmose. Ce résultat cependant ayant laissé des doutes dans mon esprit, j'ai repris depuis la même lame de marbre dans le dessein de mesurer sa perméabilité pour l'eau comparée aux divers degrés d'épaisseur que je pouvais lui donner, et de renouveler en même temps mes tentatives pour lui faire produire de l'endosmose.

Ayant donc fermé un endosmomètre avec cette lame de marbre, je remplis le réservoir et le tube de l'instrument avec de l'eau pure, et je le suspendis au-dessus d'un vase rempli d'eau dans laquelle baignait seulement la lame de marbre. Si cette lame était perméable à l'eau, le liquide contenu dans l'endosmomètre devait s'écouler au travers des conduits capillaires de cette lame de marbre, et cet écoulement devait devenir sensible par l'abaissement de l'eau dans le tube qui n'avait que deux millimètres de diamètre intérieur.

Le résultat de cette expérience fut que la lame de marbre, qui avait quatre centimètres de diamètre, ne perdit par filtration, dans l'espace d'un jour, que la petite quantité d'eau capable, par la soustraction, d'abaisser son niveau d'un millimètre et demi dans le tube. Je mis de l'eau sucrée dans cet endosmomètre dont le réservoir plongeait dans l'eau pure : il n'y eut point du tout d'endosmose. Je réduisis l'épaisseur de la lame de marbre à un millimètre et demi; dans cet état elle perdit par filtration, dans l'espace d'un jour, onze millimètres d'eau mesurée par le tube. La perméabilité de cette lame était, comme on le voit, augmentée d'une manière très-sensible : cependant l'endosmomètre qu'elle fermait étant rempli d'eau sucrée, il n'y eut point d'endosmose. Je réduisis l'épaisseur de la lame de marbre à un millimètre. Dans cet état elle perdit par filtration, dans l'espace d'un jour, vingt-un millimètres d'eau mesurée par le tube. Je mis dans l'endosmomètre que fermait cette lame de marbre la même eau sucrée qui avait été employée dans les expériences précédentes, et dont la densité était 1,12; j'obtins une endosmose qui se manifesta

par une ascension de sept millimètres en vingt-quatre heures. Cette dernière expérience m'a prouvé que la chaux carbonatée n'était point, comme je l'avais trouvé jusqu'alors, totalement dépourvue d'aptitude à produire l'endosmose. J'ai voulu comparer cette lame de marbre avec un morceau de vessie de même surface, sous le double point de vue de leur perméabilité et de leur propriété d'endosmose respectives. Ayant donc enlevé cette lame de marbre qui fermait l'endosmomètre, je la remplaçai par un morceau de vessie dont je mesurai la perméabilité pour l'eau pure de la même manière que ci-dessus. Je trouvai cette perméabilité à très-peu de chose près semblable à celle de la lame de marbre d'un millimètre d'épaisseur. Alors je mis dans cet endosmomètre de l'eau sucrée semblable, pour la densité, à celle que j'avais mise dans le même endosmomètre fermé avec la lame de marbre. L'endosmose que j'obtins éleva le liquide sucré de 73 millimètres en trois heures. Ainsi la perméabilité pour l'eau étant égale dans la lame de vessie et dans la lame de marbre, l'endosmose produite par la première était à l'endosmose produite par la seconde comme 584 est à 7, différence véritablement prodigieuse et dont la cause ne paraît pas facile à saisir. Ces expériences prouvent que la chaux carbonatée n'est que très-faiblement apte à produire l'endosmose, ce en quoi elle diffère singulièrement de l'argile cuite dont les lames minces sont presque aussi aptes à produire l'endosmose que le sont les membranes organiques. Les variétés de la chaux sulfatée, que l'on peut employer pour des expériences d'endosmose, ne sont point assez nombreuses et n'ont point une assez grande variété de perméabilité pour

qu'il soit possible d'apprécier la propriété de cette substance par rapport à l'endosmose. J'ai trouvé que la pierre à plâtre des environs de Paris étant adaptée en lames minces à un endosmomètre, ne produit point d'endosmose. Mais peut-être cette pierre est-elle trop facilement perméable. En effet, on sent qu'il ne peut y avoir d'endosmose lorsque le liquide intérieur de l'endosmomètre peut s'écouler facilement par filtration, en vertu de sa pesanteur, au travers de la lame poreuse. J'en dirai autant des lames de grès plus ou moins grossier que j'ai employées sans succès pour des expériences d'endosmose, en rappelant toutefois que j'ai obtenu ce phénomène à un très-faible degré avec une lame de grès très-compacte et fort peu perméable aux liquides.

J'ai expérimenté que l'accroissement de la température accroît l'endosmose, toutes choses demeurant égales d'ailleurs. Ce résultat m'a été confirmé par des expériences réitérées.

La quantité du même liquide introduit par l'endosmose et avec le même genre de cloison perméable, est généralement proportionnelle à l'étendue de la surface de cette cloison. L'expérience suivante m'a démontré ce fait. Je pris deux endosmomètres dont les membranes prises à la même vessie avaient des diamètres dans le rapport de un à deux; je remplis les réservoirs de ces deux endosmomètres avec de l'eau sucrée dont la densité était égale dans l'un et dans l'autre, puis je les plongeai tous deux dans l'eau pure. J'avais eu soin auparavant de les peser tous les deux très-exactement. Après deux heures d'expérience, je les pesai de nouveau, et je trouvai dans le grand endosmomètre quatre fois plus d'aug-

mentation de poids que dans le petit, ce qui attestait que le premier avait introduit par endosmose quatre fois plus d'eau que le second. Ce rapport était exactement celui de l'étendue de la surface de leurs membranes respectives, dont les diamètres étaient comme un est à deux, et dont les surfaces étaient, par conséquent, comme un est à quatre.

J'ai rapporté les faits ; il s'agit actuellement de tenter de remonter à leurs causes.

La première idée qui se présenta à mon esprit pour expliquer le phénomène de l'endosmose, fut que ce phénomène était dû à l'électricité. On sait que des effets exactement semblables à ceux de l'endosmose sont produits par le moyen de l'électricité de la pile dans l'expérience très-connue de M. Porret (1). Je variai cette expérience en l'appliquant à mes appareils. Je mis de l'eau pure dans un endosmomètre dont la membrane était plongée dans l'eau. Je fis correspondre l'eau intérieure de l'endosmomètre avec le pôle négatif de la pile, et l'eau extérieure avec le pôle positif. Bientôt je vis monter l'eau dans le tube de l'instrument : il y eut endosmose. Cette similitude d'effet me conduisit à admettre qu'une manière d'être particulière et inconnue de l'électricité, était la cause de l'endosmose produite par l'hétérogénéité des liquides. Ce fut en vain cependant que je tentai de trouver des signes de cette électricité avec les galvanomètres les plus sensibles. Plus tard, en réfléchissant à ce que le phénomène de Porret et le phénomène

(1) Voyez *Annales de Physique et de Chimie*, t. II, p. 137.

de l'endosmose pouvaient avoir de commun dans leur cause, je vins à penser que l'électricité pouvait bien n'être point la cause immédiate du phénomène de Porret, et qu'elle n'agissait dans cette circonstance qu'en produisant de l'hétérogénéité dans les deux liquides soumis l'un au pôle positif, l'autre au pôle négatif. L'expérience a confirmé mes soupçons à cet égard. J'ai pris un petit endosmomètre de verre fermé par un morceau de vessie, et j'ai rempli son réservoir avec de l'eau colorée en bleu par la matière colorante des violettes; j'ai plongé le réservoir de cet endosmomètre dans la même eau colorée contenue dans un petit vase de verre; j'ai mis ce dernier liquide en communication avec le pôle positif de la pile voltaïque, et le liquide intérieur de l'endosmomètre en communication avec le pôle négatif. Bientôt le liquide bleu extérieur est devenu rouge, et par conséquent acide, tandis que le liquide bleu intérieur est devenu vert, et par conséquent alcalin. Ces deux liquides étant ainsi devenus hétérogènes, on peut rapporter à leur hétérogénéité l'endosmose qui se manifesta et qui augmenta le volume du liquide intérieur aux dépens du volume du liquide extérieur. Ainsi l'électricité ne serait point ici la cause immédiate de l'endosmose, elle n'en serait que la cause éloignée; elle n'agirait qu'en produisant l'hétérogénéité des deux liquides, et ce serait cette hétérogénéité qui produirait ici le transport des liquides comme dans les expériences d'endosmose dont la découverte m'appartient. Il résulterait de là que lorsque l'action de la pile décompose un sel dissous dans l'eau séparée en deux portions par une membrane, et porte l'acide au pôle positif et l'alcali au pôle négatif, le li-

quide acide est toujours porté par l'endosmose vers le liquide alcalin. J'ai expérimenté que lorsqu'on emploie pour l'expérience de Porret de l'eau distillée, on n'obtient que des phénomènes d'endosmose à peine sensibles, parce que cette eau ne contient alors que la petite quantité de sels qui peuvent lui être fournis par la membrane organique de l'endosmomètre. Ces phénomènes sont au contraire très-appréciables lorsqu'on emploie de l'eau qui tient une certaine quantité de sel en solution.

Il résulte de ces expériences que le phénomène découvert par Porret et l'endosmose se confondent en un seul et même phénomène, dont la cause immédiate est l'hétérogénéité des liquides. Recherchons actuellement comment cette hétérogénéité engendre le phénomène.

Deux conditions sont indispensables pour qu'il y ait endosmose lorsque deux liquides sont séparés par une cloison convenablement perméable : la première est que ces deux liquides soient miscibles, qu'ils ne s'excluent pas mutuellement des canaux capillaires de la cloison, comme le ferait l'huile et l'eau; la seconde est que l'ascension capillaire de ces deux liquides soit différente. La différence de densité des deux liquides n'agit ici qu'en tant qu'elle différencie leur ascension capillaire, ainsi que nous le verrons plus bas, et j'ai fait voir qu'un liquide moins dense que l'eau, tel que l'alcool ou l'éther, se comporte avec l'eau comme le ferait un liquide très-dense par rapport à l'endosmose, et cela parce que l'ascension capillaire de l'alcool ou de l'éther est bien inférieure à celle de l'eau. C'est toujours, comme je l'ai dit plus haut, du côté du liquide dont l'ascension capillaire est la moindre qu'a lieu l'endosmose. J'avais fait précédem-

ment quelques expériences desquelles j'avais conclu que les liquides huileux se comportaient d'une manière exactement inverse; mais ces expériences répétées plusieurs fois ne m'ayant point donné des résultats toujours les mêmes, et ces résultats étant d'ailleurs fort incertains à raison de ce qu'ils sont très-difficiles à apprécier d'une manière exacte, je n'en tiendrai plus compte, et j'établirai comme fait général que lorsque deux liquides hétérogènes sont séparés par une cloison à pores capillaires, l'endosmose a toujours lieu du côté du liquide dont l'ascension capillaire est la moins considérable. Ainsi les conditions d'existence de l'endosmose sont, relativement aux deux liquides, l'inégalité de leur ascension capillaire et leur tendance à la mixtion ou à la combinaison, et relativement à la cloison qui sépare ces liquides, une porosité suffisamment capillaire pour s'opposer à la facile perméation des deux liquides en vertu de leur seule pesanteur. Ces conditions d'existence de l'endosmose semblent devoir être les causes de sa production : c'est ce que l'expérience seule peut décider. L'inégalité de densité des liquides étant une cause d'endosmose, j'ai dû d'abord rechercher quelle était la différence d'ascension capillaire qui résulte d'une différence déterminée dans la densité des liquides; ensuite j'ai dû rechercher si la différence de l'ascension capillaire des deux liquides avait un rapport constant avec la différence de l'endosmose telle qu'elle est donnée par l'expérience.

Le degré d'ascension auquel parviennent les divers liquides dans les tubes capillaires dépend de plusieurs causes en apparence très-différentes, mais qui doivent avoir une analogie fondamentale. L'eau est de tous les

liquides celui dont l'ascension capillaire est la plus considérable ; les substances en solution qui augmentent sa densité diminuent son ascension capillaire, laquelle est également diminuée par l'élévation de la température. Ainsi l'eau chaude possède moins de pouvoir ascendant que l'eau froide. Les liquides combustibles, tels que l'alcool et l'éther, se comportent comme des liquides denses dans l'ascension capillaire, en sorte que la combustibilité agit ici comme la densité. La matière qui forme les canaux capillaires possède aussi son mode d'action pour modifier l'ascension capillaire des liquides. Ainsi, à température égale, l'eau ne s'élèvera point à la même hauteur dans des tubes capillaires égaux faits de matières différentes. Ces élémens nombreux qui entrent dans la détermination du degré de l'ascension capillaire des liquides, en font un phénomène extrêmement compliqué. Pour simplifier autant que possible l'étude de ce phénomène, n'employons que deux liquides, savoir, de l'eau et une solution d'hydrochlorate de soude. Nous pourrons essayer diverses densités de ce dernier liquide, et comparer leur ascension capillaire avec celle de l'eau à températures égales. Le même tube de verre servira à ces expériences comparatives. Avant d'exposer ces expériences, je dois faire une observation importante. La couche de liquide qui mouille intérieurement le canal d'un tube est un des élémens de l'ascension capillaire qu'opère ce tube. Ainsi l'eau s'élèvera à une hauteur déterminée dans un tube intérieurement mouillé avec de l'eau ; mais si les parois intérieures de ce tube sont mouillées par une solution saline, ou par tout autre liquide aqueux, ou par de l'alcool, l'eau pure ne s'élèvera plus

dans ce tube aussi haut que lorsqu'il n'était mouillé que par de l'eau. Ce sera vainement que l'on fera passer de l'eau à plusieurs reprises dans ce tube; elle ne détachera point la couche de liquide salin ou autre qui reste adhérente aux parois du tube et qui diminue son pouvoir d'ascension capillaire. Il faut, pour détacher cette couche de liquide, passer à plusieurs reprises un corps filiforme dans le tube rempli d'eau; ce n'est que par le frottement de ce corps que la couche de liquide demeurée adhérente aux parois du tube peut être enlevée. On sent, d'après cette observation, que lorsque l'on fait des expériences sur l'ascension capillaire avec divers liquides et avec un même tube, il est nécessaire de nettoyer ce tube avec soin avant chaque expérience; sans cela on aurait des résultats fautifs. Il faut prendre garde en même temps d'échauffer le tube en le tenant entre ses doigts, car ce tube, augmenté de température, n'exercerait plus une aussi forte attraction capillaire. Passons actuellement à l'exposition des expériences.

J'ai préparé une solution d'hydrochlorate de soude dont la densité était 1,12, la densité de l'eau étant 1. J'ai pris une partie de cette solution à laquelle j'ai ajouté un égal volume d'eau, ce qui lui a donné une densité de 1,06. J'avais ainsi deux solutions salines dont les excès de densité sur la densité de l'eau étaient 0,12 et 0,06. Ces excès étaient ainsi entre eux dans le rapport de 2 à 1. D'après mes expériences antérieures, ces deux excès devaient mesurer l'endosmose produite par chacun des deux liquides salés mis successivement dans le même endosmomètre plongé dans l'eau pure. Effectivement, ayant soumis de cette manière les deux solutions

salines à l'expérience, j'obtins avec la solution saline la plus dense une endosmose exactement double de celle qui fut produite par la solution saline la moins dense. Je recherchai alors quel était le rapport existant entre la densité connue de ces deux solutions salines et de l'eau, et l'ascension capillaire de ces trois liquides. Je pris un tube de verre dont l'action capillaire élevait l'eau à la hauteur de 12 lignes par une température de + 10 degrés R. Je trouvai que ce même tube, par la même température, élevait à 6 lignes $\frac{1}{4}$ la solution d'hydrochlorate de soude dont la densité était 1,12, et qu'il élevait à 9 lignes $\frac{1}{8}$ la solution du même sel dont la densité était 1,06.

1°. L'ascension capillaire de l'eau étant........	12
L'ascension capillaire de la solution saline la plus dense étant........................	$6\frac{1}{4}$
L'excès de l'ascension capillaire de l'eau est..	$5\frac{3}{4}$

2°. L'ascension capillaire de l'eau étant........	12
L'ascension capillaire de la solution saline la moins dense étant........................	$9\frac{1}{8}$
L'excès de l'ascension capillaire de l'eau est..	$2\frac{7}{8}$

Ainsi les deux excès de l'ascension capillaire de l'eau sur l'ascension capillaire de chacune des deux solutions salines, sont $5\frac{3}{4}$ et $2\frac{7}{8}$, ou $\frac{46}{8}$ et $\frac{23}{8}$, nombres qui sont dans le rapport de 2 à 1, comme le sont les deux excès 0,12 et 0,06 de la densité des deux solutions salines sur la densité de l'eau. Voilà donc deux solutions salines qui, mises séparément en rapport avec l'eau pure, produi-

sent des endosmoses qui sont dans le rapport de 2 à 1. Rapporterons-nous ce fait à ce que les excès de la densité de chacune de ces solutions salines sur la densité de l'eau sont dans le rapport de 2 à 1, ou à ce que les excès de l'ascension capillaire de chacune de ces solutions salines sur l'ascension capillaire de l'eau, sont dans le rapport de 2 à 1; en d'autres termes, est-ce la densité respective des deux liquides qui règle ou régit leur endosmose, ou bien est-ce l'ascension capillaire respective des deux liquides? L'expérience suivante va résoudre cette question. Nous avons vu plus haut qu'à densités égales, une solution de sulfate de soude et une solution d'hydrochlorate de soude produisent, étant mises en rapport avec l'eau pure, des endosmoses qui sont dans le rapport exact de 2 à 1. Ici la différence de densité n'intervient point pour régler l'endosmose; il faut voir si elle se trouve réglée par l'ascension capillaire. J'ai préparé une solution de sulfate de soude et une solution d'hydrochlorate de soude ayant la même densité 1,085, et j'ai éprouvé leur ascension capillaire dans le même tube que nous avons vu précédemment élever l'eau pure à 12 lignes par une température de + 10 degrés R. J'ai trouvé que, dans ce même tube et par la même température, l'ascension capillaire de la solution de sulfate de soude était de 8 lignes, et que celle de la solution d'hydrochlorate de soude était de 10 lignes. L'excès de l'ascension capillaire de l'eau sur celle de la solution de sulfate de soude est 4; l'excès de l'ascension capillaire de l'eau sur celle de la solution d'hydrochlorate de soude est 2. Ces deux excès sont dans le rapport de 2 à 1, rapport qui mesure également l'endosmose produite avec le concours de l'eau.

par chacune de ces deux solutions salines de densité égale. Il résulte de là que c'est l'ascension capillaire des liquides qui régit leur endosmose, et que leur densité n'intervient dans cette circonstance que comme cause déterminante de leur degré d'ascension capillaire. Mais comment agit ici l'action capillaire? C'est ce qui ne me semble pas facile à déterminer. L'action capillaire ne porte jamais les liquides hors des canaux dans lesquels elle s'exerce; comment donc appliquer cette action au phénomène de double perméation qui a lieu dans l'endosmose et l'exosmose? Cette double perméation qui porte les deux liquides hétérogènes l'un vers l'autre semble devoir être le résultat de l'attraction réciproque des deux liquides, de la tendance qu'ils ont à s'associer par mixtion ou par combinaison. Dans les expériences d'endosmose faites avec un liquide dense et de l'eau, la tendance à la mixtion est favorisée par la position respective des deux liquides; le liquide dense est en dessus et l'eau est en dessous. Il est possible que cette disposition soit une cause qui favorise la mixtion réciproque des deux liquides, que leur pesanteur spécifique porte à occuper une place inverse de celle qui leur est donnée dans l'expérience. Cela n'a point lieu lorsqu'on fait des expériences d'endosmose avec de l'alcool et de l'eau; alors l'alcool spécifiquement plus léger que l'eau est situé au-dessus de ce dernier liquide, et cependant l'endosmose est des plus énergiques; il faut donc reconnaître que la pesanteur spécifique des deux liquides n'a point ici le degré d'influence qu'on pourrait lui supposer au premier coup d'œil. Il ne nous reste, par conséquent, que la seule attraction réciproque des deux liquides ou

leur tendance à la mixtion ou à la combinaison pour expliquer la marche des deux liquides l'un vers l'autre au travers des canaux capillaires de la cloison qui les sépare. En admettant que telle est la cause efficiente de cette double perméation, il faut nécessairement admettre en même temps que cette cause efficiente est régie dans son exercice par l'action capillaire de la cloison, en sorte que cette action capillaire devient régulatrice de l'attraction réciproque qui opère la mixtion des deux liquides. Ici se présente une autre question : les deux liquides opèrent-ils leur mixtion dans les canaux capillaires eux-mêmes, ou bien traversent-ils la cloison par des canaux capillaires différens, en sorte que chaque liquide ne se mêlerait avec le liquide qui lui est opposé qu'au moment où il sort du canal capillaire ? Dans cette dernière hypothèse, il faudrait admettre que le nombre et le diamètre des canaux capillaires suivis séparément par chacun des deux liquides, seraient d'une égalité parfaite, car, sans cela, comment le résultat général de cette double perméation, résultat qui est exprimé par la quantité de l'endosmose, offrirait-il un rapport exact avec l'action de la capillarité sur les deux liquides ? Or il répugne à la raison d'admettre et cette parfaite égalité de tous les canaux capillaires de la cloison et leur affectation en nombre parfaitement égal à la transmission de chacun des deux liquides. Il faut donc nécessairement reconnaître que la transmission de ces deux liquides dans les deux sens opposés a lieu par les mêmes canaux capillaires, et que, par conséquent, ce double mouvement de transmission a lieu par une pénétration réciproque des deux liquides, pénétration qui est régie, qui est réglée par

l'action capillaire. La marche de chacun de ces deux liquides mêlés dans le canal capillaire est en rapport exact avec le degré de l'ascension capillaire que chacun de ces deux liquides est apte à recevoir de ce même canal. Ainsi c'est la force d'ascension capillaire qui est régulatrice de cette force de perméation dont la cause efficiente est l'attraction réciproque des deux liquides.

Cette théorie est, comme on le voit, l'expression des faits donnés par l'observation. Toutes les théories données jusqu'à ce jour pour expliquer le phénomène de l'endosmose, ont complètement fait abstraction de l'exosmose; elles supposent toutes qu'il n'y a qu'un seul des deux liquides qui traverse la cloison pour se joindre au liquide opposé, ce qui est manifestement contraire à l'observation. Ainsi M. Poisson, dans sa *Nouvelle théorie de l'action capillaire*, cherchant à expliquer l'endosmose par la capillarité, pense que, bien que les deux liquides hétérogènes que sépare la cloison à canaux capillaires puissent traverser cette cloison, il n'y en a cependant qu'un seul qui la traverse. Voici l'exposé sommaire de cette théorie. Les deux liquides hétérogènes s'introduisent dans le même canal capillaire par ses deux extrémités; ils sont d'abord l'un et l'autre concaves à leur sommet d'ascension; mais lorsqu'ils se joignent ils ont une surface commune, en sorte que l'un, le plus ascendant, demeure concave, et que l'autre, le moins ascendant, devient convexe. Or, par une raison mathématique que je ne puis exposer ici, c'est le liquide demeuré concave qui, seul, continue de marcher; il traverse la cloison en repoussant son adversaire, et il se verse au dehors en se mêlant avec le liquide opposé.

C'est là seulement qu'entre en action la tendance des deux liquides hétérogènes à la mixtion ; cette tendance, à ce qu'il paraît, est ici censée ne pas produire d'effet lors du contact ou de la rencontre des deux liquides hétérogènes dans le canal capillaire ; la théorie admet seulement que l'un des deux liquides est repoussé et chassé du canal capillaire par son antagoniste, qui occupe alors ce canal à lui seul. Cette théorie est ingénieuse, sans doute, mais, comme on le voit, elle n'est point l'expression des faits.

Nous avons vu plus haut que les liquides qui ne tendent point à se combiner avec la cloison perméable de l'endosmomètre produisent l'endosmose sans discontinuité, tandis que tous les liquides qui se combinent avec les élémens de cette cloison produisent ordinairement l'endosmose dans le principe, mais l'abolissent consécutivement d'une manière plus ou moins rapide. Nous allons voir la raison de ce phénomène.

Rappelons-nous d'abord ce fait physique que les tubes capillaires égaux faits de matières dont la nature chimique est différente n'exercent point l'attraction capillaire au même degré. Ainsi toute modification chimique des élémens d'une cloison d'endosmomètre altérera l'action capillaire de cette cloison, altérera par conséquent son action d'endosmose.

Les liquides qui s'élèvent peu dans les tubes capillaires tendent, lorsqu'ils se combinent chimiquement avec les molécules solides de ces tubes, à leur communiquer la propriété qu'ils ont d'être peu propres à l'ascension capillaire. Ainsi une membrane animale, dont les élémens sont combinés avec l'alcool, n'aura plus autant d'attrac-

tion capillaire que lorsqu'elle était dans son état naturel. Un tube d'alcool supposé solide exercerait très-peu d'attraction capillaire, parce que ce liquide s'élève très-peu lui-même dans les tubes capillaires. Ceci n'est point une pure supposition; l'expérience suivante le prouve d'une manière évidente. Les parois intérieures d'un tube capillaire de verre étant mouillées d'alcool, cette couche tubuleuse de liquide demeurée adhérente aux parois du verre formera véritablement un tube d'alcool, et ce tube mis en contact avec l'eau n'exercera qu'une faible attraction capillaire sur ce liquide. L'eau ne sera élevée dans ce tube de verre *alcoolisé* que comme le serait à peu près l'alcool dans ce même tube. Or, dans cette circonstance, il n'y a qu'adhérence entre le verre et l'alcool, il n'y a point de combinaison chimique; toutefois cela nous indique que lorsque cette combinaison chimique a lieu entre les molécules d'un solide et celles d'un liquide peu ascendant dans les tubes capillaires, ce dernier doit communiquer au solide la propriété qu'il a d'être peu propre à l'ascension capillaire. Il résulte de là qu'une membrane organique étant complètement saturée par un acide, par un alcali, par un sel, par de l'alcool, etc., que les élémens de cette membrane étant complètement combinés avec l'une de ces substances, cette même membrane perdra nécessairement une grande partie de son pouvoir d'ascension capillaire sur l'eau, en conservant son pouvoir d'ascension capillaire sur le liquide dont elle a éprouvé l'action chimique. C'est ainsi que le tube mouillé d'alcool n'élève pas très-sensiblement l'eau plus haut qu'il n'élève l'alcool. Il y a donc dans une membrane *alcoolisée*, comme dans un

tube mouillé d'alcool, extrême diminution et peut-être abolition complète de la différence qui existait entre l'ascension capillaire de l'eau et celle de l'alcool. Ceci peut être dit de même de tout liquide qui, comme l'alcool, peut se combiner chimiquement avec les élémens de la membrane. Or, comme l'endosmose est régie par la différence qui existe entre les degrés respectifs d'ascension capillaire des deux liquides que sépare la cloison perméable de l'endosmomètre, il en résulte que cette différence devenant nulle ou presque nulle, l'endosmose doit être abolie. Nous voyons ainsi à découvert pourquoi tous les liquides qui ont une action chimique sur les élémens de la cloison d'un endosmomètre, abolissent l'endosmose quelquefois sur-le-champ et plus souvent quelques heures seulement après qu'ils ont été mis en rapport avec cette cloison. Si les acides sulfurique et hydrosulfurique mis dans un endosmomètre fermé par une membrane, abolissent l'endosmose sur-le-champ, cela provient de la rapidité avec laquelle ces acides se combinent avec les élémens de la membrane. Si les autres acides, si les alcalis, si les sels solubles, etc., produisent d'abord l'endosmose qu'ils abolissent ensuite, c'est parce que leur combinaison avec la membrane est moins rapide. S'il arrivait qu'un solide lamelleux pourvu de canaux capillaires eût une nature chimique telle qu'il fût semblable, sous le point de vue de l'action capillaire, à une membrane organique qui a subi l'une des altérations chimiques dont nous venons de parler, ce solide poreux serait peu propre à l'endosmose. C'est peut-être là le cas où se trouve la chaux carbonatée qui n'opère presque point d'endosmose. La chaux carbonatée est une

substance saline ; or il est à remarquer que les membranes organiques et l'argile cuite, qui sont si éminemment propres à l'endosmose, ne sont ni acides, ni alcalines, ni salines, et que c'est en acquérant une de ces trois qualités chimiques que les membranes organiques cessent d'être propres à l'endosmose. Ceci tend à faire penser que les solides poreux qui ne sont ni acides, ni alcalins, ni salins, ont, par rapport à l'action capillaire, des propriétés qui diffèrent de celles que possèdent les solides pourvus de l'une de ces qualités chimiques.

Nous avons vu plus haut que l'endosmose est augmentée par l'élévation de la température. La cause de ce phénomène est très-difficile à saisir. L'augmentation de la température diminue l'ascension capillaire des liquides ; mais nous ignorons si cette diminution est proportionnelle chez les liquides de différentes densités. Si les liquides les plus denses éprouvaient le plus de diminution d'ascension capillaire par la même élévation de température, il en résulterait que, dans les expériences d'endosmose, la différence de l'ascension capillaire des deux liquides serait plus grande, et comme c'est cette différence qui régit l'endosmose, cette dernière se trouverait augmentée. J'ai tenté, pour résoudre cette question, quelques expériences qui ne m'ont appris rien de bien positif. Tout ce que j'ai vu, c'est que l'élévation de la température développe dans les conduits capillaires une force particulière qui met obstacle, non seulement à l'ascension capillaire, mais à toute perméation des liquides dans les canaux capillaires, et j'ai vu que l'obstacle opposé par cette force à la perméation des liquides, est d'autant plus fort que ces liquides sont plus denses.

Ainsi l'eau à une température basse, de même qu'à celle de l'ébullition, parcourt librement un canal capillaire de verre d'un demi-millimètre de diamètre; de l'eau fortement chargée d'hydrochlorate de soude parcourra librement ce même canal tant que sa température ne sera pas très-élevée; mais à la température de l'eau bouillante, la perméation capillaire rencontrera dans le canal un obstacle très-remarquable : le liquide salé, sollicité à monter ou à descendre par l'immersion ou par l'émersion du tube, n'obéira que par saccades à l'attraction capillaire ou à la pesanteur. On pourra faire subir à ce tube des immersions et des émersions consécutives d'une certaine étendue sans que le liquide contenu dans le tube quitte la position qu'il occupe, en sorte que l'ascension capillaire n'a plus de limite fixe et déterminée. Il y a évidemment un obstacle intérieur à la perméation du liquide, soit pour monter, soit pour descendre. Cet obstacle opposé par la chaleur à la perméation des liquides étant d'autant plus grand que les liquides sont plus denses, il est possible que ce soit à cette cause qu'il faut attribuer l'augmentation proportionnelle de la quantité du liquide le moins dense qui traverse la cloison de l'endosmomètre lorsqu'on élève la température des deux liquides.

L'élévation de la température a aussi pour effet d'augmenter la tendance des deux liquides à s'associer par mixtion ou par combinaison. Cette augmentation de l'attraction réciproque des molécules des deux liquides paraît devoir augmenter la vitesse absolue de la perméation des deux liquides au travers de la membrane de l'endosmomètre, tandis que la vitesse relative de cette

double perméation serait conservée. Il résulterait de là que la différence de ces deux perméations serait augmentée, et comme c'est cette différence qui régit l'endosmose, cela expliquerait l'influence qu'exerce l'élévation de la température sur l'augmentation de l'endosmose.

Mémoire *sur la Destruction des Animaux nuisibles qui terrent ou se retirent dans des trous plus ou moins profonds ;*

Par M. Thenard.

(Lu à l'Académie des Sciences le 26 mars 1832.)

De tous les gaz, le plus délétère est sans contredit le gaz hydrogène sulfuré. Son action sur l'économie animale est si puissante qu'on a peine à la concevoir. Non seulement l'animal qui le respire pur, tombe comme frappé par un boulet, mais encore il meurt tout-à-coup lorsque le gaz est mêlé même à beaucoup d'air. En effet, des expériences qui me sont communes avec M. Dupuytren, et qui datent déjà de longues années, démontrent qu'un cheval s'abat en moins d'une minute dans un air qui renferme un 250me d'hydrogène sulfuré ; qu'un chien de moyenne taille périt très-promptement dans l'air qui contient un 1000me de ce gaz, et qu'un verdier succombe en quelques secondes dans celui qui n'en contient qu'un 1500me de son volume.

Frappé de ces résultats, j'ai souvent indiqué le parti que l'on pouvait tirer d'une propriété aussi extraordi-

naire pour atteindre jusque dans leurs repaires une foule d'animaux nuisibles et les détruire presque instantanément.

Mais, parmi les personnes à qui j'ai conseillé l'emploi d'un moyen si puissant et si nouveau, je n'ai trouvé que des incrédules, ou des indifférens, ou des gens que l'exécution embarrassait trop pour faire même une simple épreuve. J'ai donc dû opérer moi-même.

Ma première opération eut lieu dans une partie d'un corps de ferme où les rats étaient en grande quantité; ils se montraient le jour en divers lieux, et la nuit ils passaient jusque sur le lit des garçons d'écurie pour aller ronger les cuirs de tous les attelages et manger l'avoine déposée tout auprès dans un coffre auquel ils avaient fait une ouverture qu'ils renouvelaient au besoin.

Leurs trous apparens étaient au nombre de 18 seulement, les uns à fleur de terre, les autres au-dessus, et tous pratiqués dans les murs.

Des cornues tubulées de demi-pinte furent adaptées successivement à ces trous, en y faisant pénétrer le col du vase, et l'assujétissant par du plâtre. Toutes contenaient du sulfure de fer provenant d'un mélange de limaille de fer, de soufre et d'eau. Un tube à trois branches surmontait leur tubulure; par ce tube, je versai peu à peu de l'acide sulfurique étendu d'eau, et à l'instant le gaz hydrogène sulfuré se dégagea en telle abondance que tous les rats durent périr. J'en entendis quelques uns se débattre contre la mort, et j'en vis d'autres, qui avaient fui par des trous que je n'avais pas aperçus d'abord, venir expirer sur le fumier.

Depuis 5 mois que cette opération est faite, les cuirs

ne sont plus endommagés, l'avoine reste intacte, aucun rat n'a reparu.

Je tenais à répéter cette importante expérience avant d'en entretenir l'Académie. Une occasion toute récente me fut offerte. Dans les vastes bâtimens d'une ancienne abbaye, aujourd'hui consacrée à un établissement public, existaient des légions de rats; ils avaient envahi toutes les caves, les greniers, la basse-cour, les lieux d'aisance, et jusqu'au lavoir où l'on nettoie la vaisselle et qui touche à la cuisine. C'est dans le lavoir que tous les soirs, immédiatement après le souper, ils se rendaient pour y chercher des restes dont ils étaient très-avides. Là ils s'étaient creusés nombre de trous; tout le dessous du sol en était sillonné au point que les pavés en plusieurs endroits n'étaient plus liés ensemble et offraient des vides entre lesquels les rats se glissaient aisément. Vainement on repavait le sol; le lendemain il semblait que des ouvriers avaient pris à tâche de démolir la nuit ce que d'autres avaient fait la veille.

Je ne pouvais choisir un endroit plus favorable pour tenter une seconde épreuve. J'y dressai donc mes appareils de concert avec M. Persoz, préparateur de chimie au Collége de France, et M. Gazan. Les trous étant trop nombreux, nous prîmes le parti d'en boucher quelques uns et de ne dégager le gaz que dans les autres. Il ne s'était pas écoulé 5 minutes qu'un gros rat se soutenant à peine sortit par un trou très-éloigné de ceux que nous infections, et vint mourir à nos yeux. Quelques jours après, ayant eu la possibilité d'ouvrir l'un des trous infectés, nous y trouvâmes un autre gros rat mort. D'ailleurs dès le soir même les rats ne se firent plus enten-

dre sous le pavé ; seulement 1 à 2 nouveaux trous furent faits dans la nuit, que l'on infecta de nouveau le lendemain. Il en fut de même pendant quelques unes des nuits suivantes, ce qui me porte à croire que plusieurs des trous communiquaient avec des cavités profondes situées tout auprès.

Après avoir opéré dans le lavoir et dans les lieux voisins où beaucoup de rats se réfugiaient également, nous les attaquâmes dans les caves. Malheureusement nous ne pûmes les atteindre tous, à cause de quelques monceaux de pierres et de quelques tas de bois qui nous empêchaient d'arriver jusqu'à leurs repaires ; mais du moins ils ont disparu partout où nous avons pu agir ; et tandis qu'auparavant ils se rendaient par troupe au lavoir, et faisaient tant de bruit par leurs courses sur la vaisselle et par leurs cris aigus, qu'on les entendait de fort loin, maintenant tout est tranquille ; mais si l'administration n'y prend garde, les rats pourraient y être rappelés bientôt des lieux circonvoisins par la facilité qu'ils auraient à se nourrir des débris de la cuisine, et la retraite que leur offriraient les nombreux trous dont les murs sont percés.

Jusqu'à présent je n'ai point appliqué ce procédé à la destruction des taupes, des renards, des blaireaux, des fouines, des guêpes, et en général de tous les animaux nuisibles qui échappent à la poursuite du chasseur en se réfugiant dans des trous ou des cavités souterraines plus ou moins profondes ; mais je me propose d'entreprendre immédiatement toutes ces recherches, et je suis convaincu qu'elles seront suivies des plus heureux succès.

Rien de plus simple que l'opération. S'agit-il de détruire les rats? si les trous sont en petit nombre, il convient de les infecter tous. S'ils sont au contraire en très-grand nombre, ce qu'il y a de mieux à faire est de les boucher avec une légère couche de plâtre ou de terre glaise. Les rats en les débouchant indiquent promptement leur retraite et permettent d'opérer à coup sûr.

Le plus souvent les trous sont pratiqués dans le mur: alors on y adapte des cornues tubulées de demi-pinte, comme je l'ai dit plus haut. Mais quelquefois ils sont pratiqués sous le sol, comme ceux des taupes: dans ce cas il est plus commode de se servir de flacons à deux tubulures, dont l'une reçoit le tube propre à verser l'acide et l'autre celui par lequel le gaz hydrogène sulfuré se dégage. Voici comment l'opération doit être conduite:

On mêle ensemble le plus exactement possible 4 parties de limaille de fer et 3 de fleur de soufre dans un mortier avec un pilon ou dans un poëlon avec la main. Le mélange est ensuite placé dans un vase de grandeur convenable, arrosé de 4 parties d'eau bouillante et remué avec une baguette de verre ou de bois, jusqu'à ce qu'il soit partout humecté. Presque à l'instant même il y a réaction, ébullition et production de sulfure noir; quelque temps après, au moment où l'action commence à s'affaiblir, 4 nouvelles parties d'eau doivent être ajoutées, mais en deux fois, deux parties chaque fois à 7 minutes d'intervalle; et lorsque la matière, couverte d'une couche de liquide, n'est plus sensiblement qu'à la température de la main, on l'introduit dans les vases par leur tubulure en se servant à cet effet d'un entonnoir à large bec et d'une petite cuiller de fer. Dans

une cornue de demi-litre, il suffira de mettre ce qui équivaudra à 4 onces de fer, 3 onces de soufre et 7 à 8 onces d'eau; l'on pourrait même, si mieux on aimait, répartir tout de suite le mélange de fer et de soufre dans les différens vases, et y ajouter l'eau propre à la réaction : de cette manière le sulfure noir de fer se ferait tout aussi bien qu'en masse.

Quoi qu'il en soit, lorsque le sulfure est fait et introduit dans les appareils, que ceux-ci sont munis de leurs tubes et adaptés aux trous où les rats se sont retirés, que toutes les fissures sont bien bouchées, soit avec du plâtre, soit avec du mortier, soit avec de la terre glaise, on verse peu à peu par un tube à trois branches l'acide sulfurique étendu de cinq fois son volume d'eau sur le sulfure. Tout-à-coup il se produit une vive effervescence, et les trous sont bientôt infectés. L'on est guidé dans l'addition de l'acide par la rapidité avec laquelle les bulles se dégagent, et l'on ne cesse d'en ajouter que quand il ne reste presque plus de matière à dissoudre.

Les anciennes et grandes maisons ont presque toutes de doubles plafonds qui empêchent les habitans d'un étage d'entendre ce qui se passe à l'étage qui est au-dessus d'eux.

Mais si ces sortes de plafonds sont sourds et offrent sous ce rapport des avantages réels, ils présentent d'une autre part un grave inconvénient : c'est de former un grand espace où les rats semblent se donner rendez-vous la nuit pour courir les uns après les autres, et où ils font tant de bruit qu'ils troublent le sommeil des personnes qui ont le plus besoin de repos. Le gaz hydrogène sulfuré permettra sans doute de se délivrer prompte-

ment d'hôtes nocturnes si incommodes et si bruyans.

Il serait possible que, pendant l'opération, du gaz hydrogène sulfuré se dégageât dans l'air par des fissures qui n'auraient point été bouchées. Pour le détruire, il suffira de verser quelques gouttes d'acide sulfurique faible sur une très-petite quantité de chlorure de chaux. Un peu de chlorure (demi-gros) suffira également pour décomposer le gaz sulfuré qui restera dans les cornues après l'opération. C'est une précaution qu'il sera bon de ne pas négliger, surtout lorsqu'on opèrera dans des lieux resserrés; alors les vases pourront être enlevés sans crainte, et les trous devront être bouchés immédiatement pour se mettre à l'abri des émanations provenant de la décomposition putride des animaux morts.

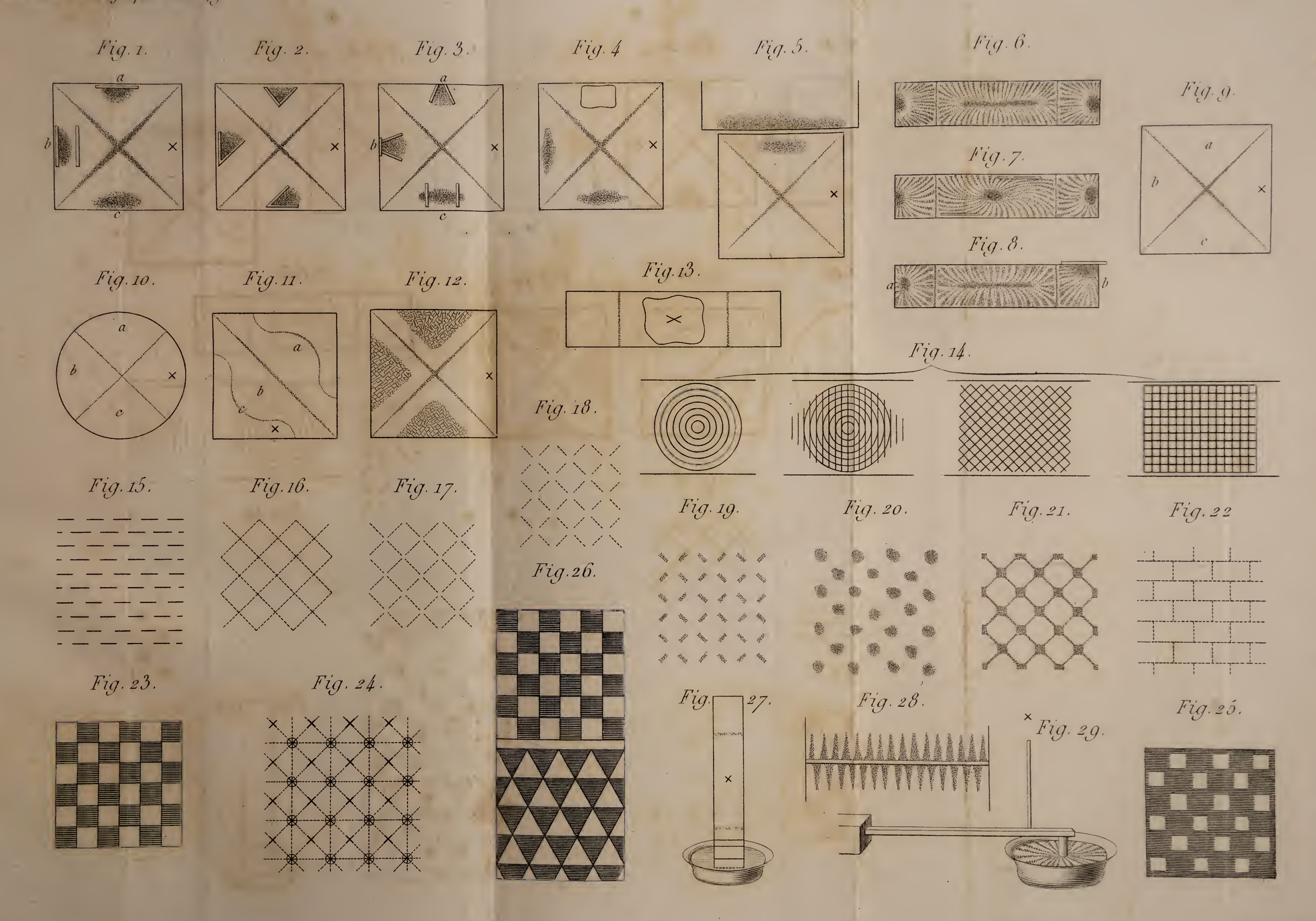
Si je ne me trompe, ce genre d'infection deviendra très-utile. Je saurai bientôt si le parti que l'on en peut tirer est aussi général et aussi efficace que je le crois.

Dans tous les cas, je serai très-empressé de rendre compte à l'Académie des résultats que j'aurai obtenus.

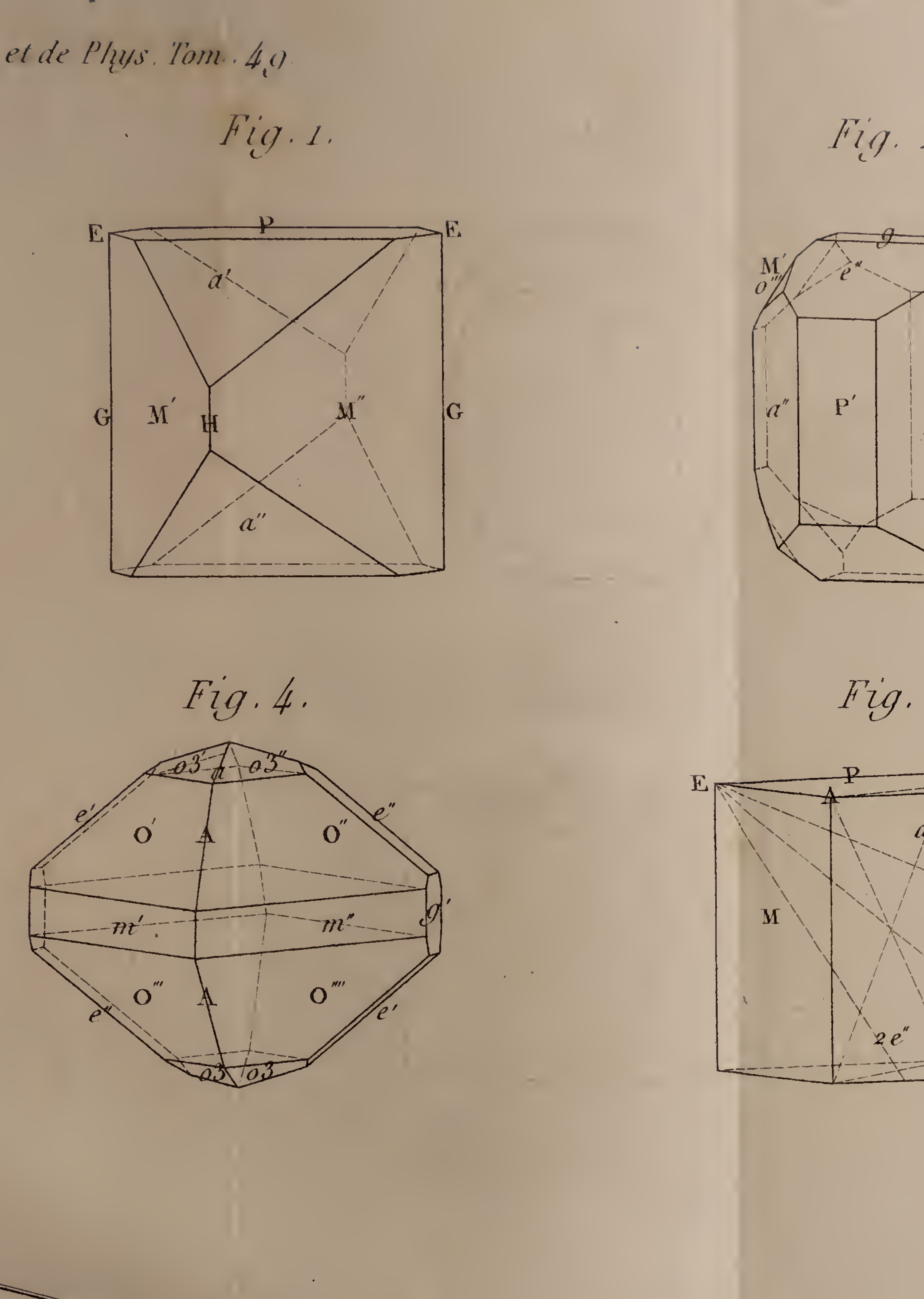
FIN DU TOME QUARANTE-NEUVIÈME.

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. *Avril* 1832.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTRE.		ÉTAT DU CIEL à midi.	VENTS à midi.
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	maxim.	minim.		
1	752,40	+ 8,2	90	753,04	+ 9,2	90	753,63	+ 9,1	95	756,02	+ 7,7	95	+ 9,2	+ 6,7	Couvert, brouillard.	N.
2	760,55	+10,8	85	761,30	+15,3	75	761,24	+16,3	70	764,03	+10,8	91	+16,3	+ 6,5	Nuageux.	N.
3	768,40	+14,7	75	768,22	+18,7	68	767,30	+20,4	62	769,00	+16,7	66	+20,5	+ 7,0	Nuages clairs.	N. E.
4	771,02	+17,0	68	770,47	+21,0	51	769,46	+21,6	48	769,48	+16,3	60	+21,6	+ 9,8	Beau.	N. E.
5	767,58	+14,5	75	766,28	+19,2	60	764,94	+20,2	44	764,54	+14,7	60	+20,2	+ 9,5	Légers nuages.	N. E.
6	764,00	+ 9,3	95	763,06	+14,5	71	761,72	+15,0	60	761,90	+ 8,3	65	+15,0	+ 8,0	Nuageux.	N. E.
7	759,94	+ 9,5	65	758,93	+12,2	48	757,28	+14,0	40	757,40	+ 9,5	50	+14,0	+ 4,7	Beau.	N. E. fort.
8	757,46	+ 8,5	60	756,58	+12,1	40	756,06	+14,0	38	757,44	+ 9,5	60	+14,0	+ 4,3	Beau.	N. E. fort.
9	758,60	[illegible]	62	758,00	+14,5	51	757,02	+17,0	45	757,74	+10,7	65	+17,0	+ 6,2	Beau.	E. N. E. fort.
10	758,00	+ 9,8	66	756,45	+12,5	59	755,14	+13,3	47	756,60	+ 7,5	48	+13,3	+ 5,0	Beau.	N. N. E.
11	756,58	+ 7,2	67	755,35	+10,0	60	753,74	+12,2	50	753,83	+ 8,5	64	+12,2	+ 2,2	Beau.	N. N. E. fort.
12	751,70	+ 6,0	88	751,08	+ 9,6	70	751,40	+11,8	66	752,44	+ 9,3	70	+12,6	+ 3,0	Couvert.	N.
13	756,94	+11,2	88	757,16	+14,7	52	757,02	+14,2	48	758,26	+ 9,5	51	+14,7	+ 5,7	Nuageux.	S.
14	759,74	+13,4	65	759,30	+14,5	66	759,00	+14,8	60	759,78	+10,4	70	+14,8	+ 3,0	Très-nuageux	N. E.
15	760,02	+ 8,7	85	759,67	+10,4	80	758,44	+12,9	67	759,00	+ 9,2	85	+12,9	+ 4,7	Pluie fine.	N.
16	758,80	+14,4	74	758,05	+18,1	58	757,30	+17,4	51	757,46	+12,5	60	+18,1	+ 4,0	Nuageux.	S. E.
17	756,64	+15,0	72	755,88	+17,5	65	754,68	+17,7	61	755,15	+10,2	66	+17,7	+ 6,5	Nuageux.	E.
18	753,86	+14,3	71	752,16	+16,8	58	750,30	+17,0	51	748,97	+10,5	68	+17,3	+ 5,3	Nuageux.	S.
19	751,87	+12,0	76	752,17	+13,0	70	753,40	+12,5	68	756,73	+ 7,5	80	+13,0	+ 6,7	Nuageux.	S. O.
20	757,20	+11,5	76	756,15	+15,5	66	755,03	+15,4	58	755,03	+10,8	90	+15,5	+ 4,8	Très-nuageux.	S.
21	761,18	+11,2	76	762,18	+14,7	60	762,53	+14,5	50	764,22	+ 9,5	70	+14,7	+ 5,2	Gouttes d'eau.	O.
22	763,46	+13,5	70	762,04	+15,0	54	760,14	+15,5	48	757,88	+11,0	56	+15,5	+ 2,8	Nuageux.	S. E.
23	754,00	+14,7	58	752,40	+18,2	50	750,63	+19,7	46	749,38	+15,7	60	+19,7	+ 4,0	Légers nuages.	S. E.
24	748,18	+17,6	64	747,63	+21,3	52	747,20	+21,5	40	749,74	+12,0	84	+21,5	+10,8	Légers nuages.	S. E.
25	752,58	+10,0	92	753,55	+11,5	88	754,00	+10,5	84	755,36	+ 8,7	88	+11,5	+ 8,7	Couvert.	O.
26	755,00	+11,8	65	754,32	+12,5	55	753,35	+11,6	64	752,52	+ 8,3	80	+12,5	+ 4,0	Très-nuageux.	O.
27	750,95	+ 8,0	90	751,74	+10,0	79	751,23	+ 9,5	76	751,80	+ 9,1	70	+10,0	+ 6,7	Couvert.	N. O.
28	749,40	+11,2	72	748,30	+13,3	48	747,22	+13,3	46	746,50	+ 8,8	70	+14,6	+ 4,8	Nuageux.	S. E.
29	743,60	+13,5	70	742,30	+17,5	54	741,16	+15,5	72	739,20	+11,7	95	+17,5	+ 6,0	Quelques éclaircies.	E.
30	738,05	+12,5	84	738,50	+15,0	76	739,52	+14,8	72	743,88	+11,5	95	+15,8	+ 9,8	Pluie.	O. S. O.
1	761,79	+11,3	74	761,23	+14,9	61	760,38	+16,1	55	761,42	+11,2	66	+16,1	+ 6,8	Moyennes du 1 au 10.	Pluie en cent.
2	756,34	+11,4	76	755,70	+14,0	65	755,03	+14,6	58	755,66	+ 9,8	70	+14,9	+ 4,6	Moyennes du 11 au 20.	Cour. 3,110
3	751,64	+12,4	74	751,50	+14,9	62	750,68	+14,6	60	751,05	+10,6	77	+15,3	+ 6,3	Moyennes du 21 au 30.	Terrasse, 2,850
	756,59	+10,7	75	756,07	+14,6	62	755,36	+15,1	58	756,04	+10,5	71	+15,4	+ 5,9	Moyennes du mois.	+ 10,7.



Gravé par LeBlanc.



Gravé par LeBlanc.

TABLE

DES MATIÈRES CONTENUES DANS CE VOLUME.

FIN DE LA TABLE DU QUARANTE-NEUVIÈME VOLUME.

